WERKSTOFFE

HANDWÖRTERBUCH
DER
TECHNISCHEN WAREN
UND
IHRER BESTANDTEILE

UNTER MITWIRKUNG
ZAHLREICHER FACHWISSENSCHAFTLICHER MITARBEITER

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. PAUL KRAIS

ZWEITER BAND

G BIS R



LEIPZIG

1921

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

G

Gabbro s. Steine II, J, 12
Gabun s. Holz VII, 20.
Gadolinium s. Seltene Erden
Gagat s. Brennstoffe 3; Steine I, 9.
Galaktose s. Zucker 3
Galalith s. Eiweiß 3; Aldehyde 1, Plastische Massen 11
Galläpfel s. Gerbstoffe 13.
Gallen s. Gerbstoffe 13
Gallusgerbsäure s. Tannin
Galmei s. Steine I, 26
Gambier s. Gerbstoffe 38.
Gambogium s. Farbstoffe I, 37.
Ganib s. Farbstoffe I, 35.
Ganzol s. Fette I, 2
Garance s. Farbstoffe I, 49.
Garancia s. Guttapercha.
Gärbstahl s. Eisen IV.
Gargoulette s. Tonwaren
Garne s. Textilien B, I.
Garouille s. Gerbstoffe 27.
Gärungsamylalkohol s. Amylalkohol.
Gaskohle s. Brennstoffe 1, 3.
Gaskoks s. Brennstoffe 2
Gaslichtpapiere s. Photogr. Massen F, II, 1
Gasöl s. Fette I, 5
Gasolin s. Fette I, 2
Gasreinigungsmasse s. Eisensulfate 2.
Gasretorten, -kitt s. Tonwaren.
Gasteer s. Steinkohlenteer 1
Gautschbronze s. Legierungen I, a.
Gehärtete Öle s. Fette II, H.
Gelatine s. Leim.
Gelatinedynamit s. Sprengstoffe V, 6, s. a. Natriumnitrat
Gelbbeeren s. Farbstoffe I, 32.
Gelbholz s. Holz VII, 68; Farbstoffe I, 33.
Gelbwurzel s. Farbstoffe I, 55.
Gelignit s. Sprengstoffe V, 6.
Generatorteer s. Steinkohlenteer 1
Genfer Legierung s. Legierungen I, a.
Geraniumlack s. Farbstoffe I, 75.
Gerberfett s. Fette II, C, 7
Gerbsäure s. Tannin.

Gerbstoffe.

Übersicht. Seite

Allgemeines.

Die *Natur der Gerbstoffe*[1]) d. i. der im Pflanzenreich vorhandenen gerbend wirkenden Stoffe ist infolge großer Schwierigkeiten bei ihrer Reindarstellung noch nicht genügend erforscht. Sie sind nach der gewöhnlichen Annahme in der Hauptsache Abkömmlinge mehrwertiger Phenole und, wenigstens teilweise Glukoside. Auf Grund der Unterschiede in ihren chemischen Eigenschaften unterscheidet man Pyrokatechinger b-

stoffe, die vom Pyrokatechin (Brenzkatechin), **Pyrogallolgerbstoffe**, die vom Pyrogallol abgeleitet werden und **gemischte Gerbstoffe**, die sowohl Pyrokatechin- wie Pyrogallolverbindungen enthalten. Die Gerbstoffe verhalten sich wie schwache Säuren und werden daher vielfach auch als „Gerbsäuren" bezeichnet. Sie sind im allgemeinen amorph; von kristallinischen, in den Gerbstoffen gefundenen Körpern sind Ellagsäure, Katechin, Gallussäure und Chebulinsäure zu nennen. Die Gerbstoffe und ihre wäßrigen Lösungen zeigen in mehr oder weniger ausgesprochenem Grade die Eigenschaften von Kolloiden.

Aufbau: Nachdem schon früher von verschiedener Seite gerbstoffähnliche Körper synthetisch dargestellt worden waren, hat in neuerer Zeit Emil Fischer[2]) auf diesem Gebiete aus Phenolabkömmlingen für sich und in Verbindung mit Traubenzucker gerbstoffähnliche Körper mit hohem Molekulargewicht erhalten. Diese Ergebnisse bilden eine Stütze für die Auffassung, daß die Gerbstoffe Phenolabkömmlinge bzw. Glukoside sind[3]).

Einwirkung von Wärme: Beim Erhitzen verkohlen die Gerbstoffe ohne zu schmelzen. Bei der trocknen Destillation und beim Erhitzen auf etwa 200° entsteht neben sekundären Zersetzungsprodukten bei den Pyrokatechingerbstoffen Pyrokatechin, bei den Pyrogallolgerbstoffen Pyrogallol, bei anderen Gerbstoffen ein Gemisch beider Körper. Bei der Kalischmelze bilden die Pyrokatechingerbstoffe Protokatechinsäure, die Pyrogallolgerbstoffe Gallussäure.

Das *Licht* bewirkt Veränderungen der Gerbstoffe, die mit mehr oder weniger starken Änderungen der Farbe und der Farbstärke verbunden sind. (Näheres s. „Praktisch wichtige Eigenschaften der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge").

Bei Tannin und anderen Gerbstoffen wurde optische Aktivität festgestellt. Das Drehungsvermögen der Gerbstoffe kann bei Auffassung der Gerbstoffe als Glykoside auf den im Molekül gebundenen Zucker zurückgeführt werden.

Elektrolytische Eigenschaften: Beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch die wäßrigen Lösungen der Gerbstoffe werden diese bei Anwendung von Gleichstrom unter Dunkelfärbung und Abscheidung dunkel gefärbter Stoffe zersetzt, durch Wechselstrom dagegen nicht in merklicher Weise beeinflußt[4]).

...*usionsvermögen* der Gerbstoffe ist ...den, jedoch entsprechend ihrer ...len Natur bei allen nur gering[5]).

...: Die Gerbstoffe sind mehr oder ...löslich in Wasser, Glyzerin, Äthyl- und Methylalkohol, Gemischen von Alkohol und Äther, Azeton, Essigäther, aber fast unlöslich in reinem wasserfreiem Äther, vollständig unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und Chloroform.

Durch Alkalien bzw. alkalisch reagierende Stoffe werden die Gerbstoffe in der Hauptsache gelöst und gleichzeitig dunkler gefärbt. Auch oxydierende Mittel, z. B. Kaliumbichromat, u. U. auch der Sauerstoff der Luft, bewirken Dunkelfärbung. Mineralsäuren zersetzen die Gerbstoffe, besonders unter der gleichzeitigen Einwirkung von Wärme, wobei nach H. Procter Gallussäure, Ellagsäure oder Phlobaphene, häufig auch Glykose entstehen. Säuren, namentlich Mineralsäuren, rufen in den Lösungen der Gerbstoffe Ausscheidungen hervor. Säuren, saure Salze und reduzierende Stoffe, z. B. Sulfite, bewirken eine Aufhellung der Farbe der Gerbstoffe. Durch Alkalien bzw. alkalisch reagierende Stoffe wird die gerbende Wirkung der pflanzlichen Gerbstoffe beeinträchtigt oder aufgehoben. Mit anorganischen Metallbasen, z. B. Blei-, Kupfer-, Aluminium- und Eisenverbindungen bilden die Gerbstoffe Verbindungen bzw. in ihren Lösungen Niederschläge, deren Farbe je nach der Base und dem Gerbstoff verschieden ist. Die mit Eisensalzen entstehenden Verbindungen sind bei den Pyrokatechingerbstoffen grün bis schwärzlichgrün, bei den Pyrogallolgerbstoffen violett. Auch mit Eiweißstoffen (Leim, Gelatine, Kasein), organischen Basen, z. B. Alkaloiden, sowie mit basischen Anilinfarbstoffen geben die Gerbstoffe Verbindungen bzw. Niederschläge. Mit Formaldehyd liefern namentlich die Pyrokatechingerbstoffe bei Gegenwart von Kondensationsmitteln (z. B. Salzsäure) unlösliche Kondensationsprodukte.

Die Fällung mit Leim- und Gelatinelösung und die Färbungen mit Eisensalzen sind jedoch nicht, wie vielfach angenommen wird, den Gerbstoffen ausschließlich eigentümlich, sondern kommen auch anderen organischen Stoffen, darunter auch künstlich hergestellten gerbend wirkenden Stoffen zu[6]).

Handelsformen: Die Gerbstoffe erscheinen im Handel in Form der gerbstoffhaltigen Pflanzenteile, der „**Gerbemittel**" und der aus diesen gewonnenen „**Gerbstoffauszüge**" („Gerbextrakte").

Als gerberisch wichtigste **Gerbemittel** sind zu nennen von Rinden: Die Eichenrinde, Fichtenrinde, Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Malletrinde; von Hölzern: Das Quebrachoholz, Kastanienholz, Eichenholz, diese als Rohmaterial für die Her-

stellung von Gerbstoffträgern, von Früchten: Valonea, Trillo, Myrobalanen, Dividivi, von Blättern: Sumach, von Gallen: Knoppern.

1. Eichenrinde[7]) (Rinde von Quercus sessiliflora, Traubeneiche, auch Winter- oder Steineiche und Quercus pedunculata, Stieleiche auch Sommereiche) wird in den Eichenschälwaldern, wo die Rinde die Hauptnutzung und das Holz die Nebennutzung ist und die in 12—20jährigem Umtrieb bewirtschaftet werden, gewonnen. Derartige Schälwälder finden sich in Deutschland in einem Umfange von über 400000 ha, ferner namentlich in Ungarn, Frankreich, Belgien und Holland. Die Rinde der 10—20jährigen Bäume, die in diesem Alter, wo sie am Fuß des Stammes eben anfängt borkig zu werden, den Höchstgehalt an Gerbstoff besitzt, wird zur Frühjahrszeit, wo sie sich am leichtesten vom Stamme lösen läßt, geschält und dann getrocknet. Die meist mehr oder weniger stark borkige Rinde der Eiche im Eichenhochwald, wo das Holz die Hauptnutzung darstellt, wird meist verloren gegeben. Die im Eichenschälwald gewonnene Rinde führt den Namen Spiegel- oder Glanzrinde. Rinde von älteren 10—25 cm starken Eichenstämmen wird „Raitelrinde" und die meist stark borkige Rinde von noch älteren Bäumen wird „Eichenaltholzrinde", „Grobrinde" oder „Rauhrinde" genannt. Der Rindenhandel unterscheidet je nach dem Aussehen Prima-, Sekunda- und Tertiarinde, wobei die ganz glatte Rinde die erste, die mäßig borkige Rinde die zweite und die stark borkige Rinde die dritte Klasse bildet. Unter Originalrinde versteht man Rinde, die überhaupt nicht sortiert ist. Der Gerbstoffgehalt der Eichenrinde steigt, bis die Rinde anfängt borkig zu werden und nimmt dann, da die Borke nur wenig Gerbstoff enthält, je nach dem Grade der Borkigkeit wieder ab. Aus diesem Grunde wird der Spiegelrinde der Vorzug gegeben; doch kann auch die borkige Eichenrinde nach Entfernung der Borke gerberisch verwertet werden, da der entborkte Teil (das Fleisch) im Durchschnitt ebenso viel Gerbstoff enthält, wie die Spiegelrinde. Die Eichenrinde kommt ganz oder gemahlen (als „Lohe") in den Handel.

2. Fichtenrinde[8]) ist die Rinde von Picea vulgaris Lk. bzw. Picea excelsa. In manchen Gegenden wird dieser Baum auch Tanne und die davon gewonnene Rinde Tannenrinde genannt. Die Fichtenrinde wird in den Fichtenhochwaldungen bei der Gewinnung des die Hauptnutzung bildenden Holzes als Nebennutzung in ähnlicher Weise wie die Eichenrinde durch Abschälen oder auch durch Abschnitzen der Rinde erhalten. Die abgeschnitzte Rinde wird Schnitzrinde, auch Reppel oder Roppelrinde genannt.

Bei der Fichtenrinde nimmt der Gerbstoffgehalt im allgemeinen mit dem Alter bis zur eintretenden Borkebildung zu und dann durch die Bildung der gerbstoffarmen Borke ab. Die Fichtenrinde ist, da ihr innerer Teil, das Fleisch, den Hauptsitz des Gerbstoffes bildet, gewöhnlich um so gerbstoffreicher, je dicker das Fleisch und je weniger Borke vorhanden ist. Ein Entborken der stark borkigen Rinde empfiehlt sich bei dem geringen Wert der Fichtenrinde nicht, da die Kosten dafür verhältnismäßig zu hoch kommen.

3. Mimosenrinde[9]), (engl.: „wattle bark") ist die Rinde einiger in Australien heimischer, dort ursprünglich wildwachsender Acaciaarten (engl.: wattles), namentlich von A. decurrens, A. pycnantha und A. mollissima, die später nach Natal und Deutschostafrika gebracht wurden, und dort in ähnlicher Weise, wie bei uns die Eichen in den Eichenschälwaldungen angepflanzt werden, wo die Akazienbäume bereits im Alter von 5—8 Jahren eine genügend gerbstoffreiche Rinde liefern, daß sie geschält werden können.

4. Mangrovenrinde[10]) ist die Rinde verschiedener Baumarten, die in den Tropengegenden den an den Meeresbuchten und Flußmündungen im Flutgebiet befindlichen Wald- und Buschgürtel bilden. Man unterscheidet ein östliches sich von Ostafrika über Asien und Australien erstreckendes Mangrovengebiet mit den hauptsächlichsten Arten Rhizophora mucronata Lam., Rh. conjugata L., Ceriops Candolleana Arn., Brugiera gymnorrhiza Lmk. und ein westliches die westafrikanische und amerikanische Küste umfassendes Mangrovengebiet mit den hauptsächlichsten Vertretern Rhizophora Mangle, L. Avicennia tomentosa, A. nitida und Languncularia racemosa. Die Mangrove umfaßt große Gebiete und auch in den Kolonien Deutsch-Ostafrika und Kamerun sind beträchtliche Mangrovenbestände vorhanden. Die Rinde der westlichen Mangrove ist jedoch wesentlich gerbstoffärmer als die der östlichen Mangrove.

5. Malletrinde[11]) oder Malletorinde, die Rinde von Eucalyptus occidentalis, wird in Australien gewonnen; doch ist anzunehmen, daß die dortigen Bestände nicht genügend umfangreich sind, um einem starken Bedarf an diesem Gerbemittel längere Zeit genügen zu können.

6. Quebrachoholz[12]) (Quebracho colorado) ist das sehr harte und schwere (spez. Gew. 1,12) Kernholz von Schinopsis Lo-

rentzii Griseb. aus Argentinien und von Sch. Balansae Engl. aus Paraguay. Das Quebrachoholz wird nach Entfernung der wenig Gerbstoff enthaltenden Rinde und des Splintes meist als Blockholz verschifft, das dann in Europa zerkleinert wird.

7. **Eichenholz**[13]), das nicht als solches gerberisch verwertet wird, sondern, meist in Form von Abfällen von der Holzverwertung zur Herstellung von Gerbstoffauszügen dient, nimmt mit dem Alter der Bäume an Gerbstoffgehalt ebenfalls zu. Das Holz der im Schälalter befindlichen Bäume ist zur Herstellung von Gerbstoffauszügen noch nicht genügend gerbstoffreich. Für diesen Zweck kommen nur ältere, 40—60jährige Eichen in Betracht.

8. **Kastanienholz** und **-rinde**[14]) stammt von der in den Ländern des Mittelmeeres und auch in Süddeutschland heimischen Edelkastanie (Castanea vesca Gaertn). Früher wurden nur im Auslande, insbesondere Italien und Frankreich, aus ausländischem Kastanienholz Gerbstoffauszüge hergestellt, die in großer Menge nach Deutschland eingeführt wurden. Jetzt werden auch in Deutschland aus Holz und Rinde der in Süddeutschland vorhandenen Edelkastanienbestände Gerbstoffauszüge gewonnen. Paeßler hat festgestellt, daß bei der Edelkastanie schon das Holz jüngerer etwa 12—18jähriger Stämme, im Gegensatz zum Eichenholz gleichen Alters, für die Herstellung von Gerbstoffauszügen genügend gerbstoffreich ist und daß die Rinde ebenfalls genügend gerbstoffhaltig ist, so daß sie für sich gerberisch verwertet oder zusammen mit dem Holz auf Kastanienauszug verarbeitet werden kann. Im lufttrocknen Zustande enthält das Kastanienholz etwa 5—18%, im Mittel 9% und die Kastanienrinde etwa 8—14% Gerbstoff.

9. **Valonea**[15]), auch **Ackerdoppen**, türkische, levantinische, kleinasiatische **Knoppern** genannt (s. Tafel 1, Abb. 5), besteht aus den sich durch ihre Größe auszeichnenden Früchten mehrerer immergrüner Eichenarten (Quercus Vallona, Qu. Graeca). Die Fruchtbecher tragen auf der Außenseite Schuppen, die auch für sich unter der Bezeichnung „Trillo" (Drillo) in den Handel kommen.

Nach den Untersuchungen von Jahn und W. Eitner enthält die Valonea im unreifen Zustande mehr Gerbstoff als im reifen. Die an den Fruchtbechern befindlichen Schuppen liefern ein Kennzeichen für den Reifezustand der Valoneafrucht, indem sie bei unreifen Früchten völlig anliegen, sich beim Reifen der Frucht mehr und mehr abheben und sich bei vollständiger Reife letzterer hakenförmig nach außen krümmen.

Bei der Valonea enthalten die Schuppen am meisten, die von den Schuppen befreiten Becher wesentlich weniger Gerbstoff. Die Eicheln sind am gerbstoffärmsten. Es gilt für die Beurteilung nach dem Augenschein, daß ein Valoneamuster um so gerbstoffreicher ist, je stärker und besser die Schuppen ausgebildet und je weniger Eicheln vorhanden sind.

Man unterscheidet von Valonea im Handel im wesentlichen zwei Sorten.

1. Die Smyrnasorten, kurz als Smyrnavalonea bezeichnet, die von Kleinasien und von den diesem vorgelagerten Inseln stammen und über Smyrna ausgeführt werden und

2. die Sorten von der Balkanhalbinsel und den griechischen Inseln, die meist als griechische Valonea oder als Inselware bezeichnet werden.

Die Smyrnavalonea wird gewöhnlich am meisten geschätzt und ist auch im Mittel etwas gerbstoffreicher als die griechische Valonea, doch verhältnismäßig teurer. Die Smyrnavalonea wird gewöhnlich in folgende vier Klassen sortiert: 1. Hochprima Smyrnavalonea, auch Mezzana, Criblee, Uso Trieste oder Fina genannt. 2. Prima Smyrnavalonea, die gewöhnlich als un aqua bezeichnet wird und hauptsächlich nach Deutschland, Österreich-Ungarn und Italien geht, 3. Secunda Smyrnavalonea, meist Inglese oder Uso Anglais genannt, die in der Hauptsache nach England verschifft wird und 4. Refuse oder Scart (Ausschuß). Caramania ist eine aus Syrien kommende Valoneaart. Von der griechischen Valonea, die gewöhnlich nicht sortiert wird, wird die von der Halbinsel Morea am höchsten geschätzt.

10. **Myrobalanen**[16]) (s. Tafel 1, Abb. 1) sind die nußartigen Früchte von Terminalia Chebula, eines in Ostindien wild wachsenden und dort auch angepflanzten Baumes. Die Früchte sind 2—5 cm lang, eiförmig oder birnenförmig, mehr oder weniger deutlich gerippt bzw. kantig und von gelber, brauner bis fast schwarzer Farbe. Sie bestehen aus einer äußeren Schale, die den eigentlichen Gerbstoffträger bildet und einem inneren fast gerbstofffreien Kern. Im Ursprungsland werden deshalb die Schalen vom Kern zuweilen getrennt und die Schalen dann unter der Bezeichnung „entkernte Myrobalanen" in den Handel gebracht. Die Myrobalanen kommen im ganzen, seltener auch in grob zerkleinertem Zustande in den Handel.

11. **Dividivi**[17]) (Libilibi) — s. Tafel 1, Abb. 2 — sind die schotenartigen Früchte

eines im Norden von Südamerika und in Zentralamerika wachsenden Baumes, Caesalpinia coriaria Willd. Die Schoten sind flach, spröde, bis 10 cm lang, meist S- oder schneckenförmig eingerollt und dadurch entsprechend verkürzt, von braunroter Farbe und enthalten einen glanzenden eiförmigen Samen. Der Hauptteil des Gerbstoffes findet sich in den Schalen, wahrend die Samen nur wenig Gerbstoff enthalten.

12. **Sumach**[18]) (Schmack) besteht aus den getrockneten Blättern und Stielen mehrerer Pflanzen, namentlich von Rhus coriaria, eines Strauches, der in Sizilien, Italien, Spanien, Nordamerika, Algier, teils wild wächst, teils angebaut wird.

Der am meisten geschätzte sizilianische Sumach (von Rhus coriaria) erscheint zuweilen in grob zerkleinertem (Blättersumach), meist aber in gemahlenem Zustande im Handel und wird in eine grünlichgelbe prima Ware und in eine rostgelbe secunda Ware unterschieden.

13. **Knoppern**[19]) (s. Tafel 1, Abb. 6) sind durch bestimmte Gallwespen (Cynips calicis Burgsd.) an den Früchten der Stieleiche hervorgerufene krankhafte Wucherungen, sog. Gallen (Galläpfel), in denen eine Anreicherung des Gerbstoffes stattgefunden hat. Da die Knoppern erzeugenden Gallwespen nur in südlichen Gegenden, besonders in den südlich der Donau liegenden Ländern, vorkommen, so können sich in Deutschland, trotzdem dort die Stieleiche auch gedeiht, keine Knoppern bilden. Die Knoppern stellen unregelmäßig gestaltete, zackige Körper dar, die zuweilen noch die verkümmerte Eichel umschließen. Sie kommen in der Hauptsache aus Ungarn, Slavonien und der Bukowina und zwar meist ganz, zuweilen auch in gemahlenem Zustande als „Knoppernmehl" in den Handel.

Die nachfolgend angeführten Gerbemittel werden in Deutschland wenig oder gar nicht, sondern hauptsächlich in den jeweilig mit angegebenen Ursprungsländern zum Gerben verwendet:

14. **Weidenrinde**[20]), Rinde verschiedener Weidenarten, namentlich Salix viminalis und Salix caprea. Rußland.

15. **Birkenrinde**[21]) (Rinde von Betula alba). Schweden, Norwegen, Finnland.

16. **Erlenrinde**[22]) (Rinde von Alnus glutinosa). Österreich-Ungarn, Rußland, Serbien.

17. **Lärchenrinde**[23]) (Rinde von Larix europaea bzw. decidua). Alpen, Karpathen.

18. **Hemlockrinde**[24]) (Rinde von Abies canadensis). Nordamerika.

19. **Korkeichenrinde**[25]) (Vom Kork befreite Rinde von Quercus suber). Italien, Spanien, Nordafrika.

20. **Kastanieneichenrinde, Chestnutoakrinde**[26]) (Rinde von Quercus Prinus oder Qu. Castanea). Nordamerika.

21. **Lingue**[27]), auch Persearinde (Rinde von Persea Lingue). Chile.

22. **Kamatschilrinde**[28]) (Rinde von Pithecolobium dulce). Südsee.

23. **Barbatimaorinde**[29]) (Rinde von Stryphnodendron Barbatimao).

24. **Cassiarinde**[30]), auch Turwarrinde, (Rinde von Cassia auriculata). Indien.

25. **Cuerorinde**[31]), Mexiko.

26. **Cajottarinde**[32]) (auch Tarocca-, Tarakarinde). Mittel- und Südamerika.

27. **Garouille**[33]) (Rinde des Wurzelstockes von Quercus coccifera). Nordafrika, Spanien, Frankreich.

28. **Skorza rossa**[34]), auch Pefkos (Borke der Rinde der Aleppokiefer, Pinus halepensis). Mittelmeerländer.

29. **Mango**[35]), auch Mangue, Mangle (Blätter von Laguncularia racemosa). Sudamerika, Westafrika.

30. **Algarobilla**[36]) (Schoten von Balsamocarpum brevifolium). Nördliches Südamerika.

31. **Bablah**[37]) (Schoten von Acacia arabica). Arabien, Ägypten.

32. **Guara**[38]), (Schotenfrucht einer Dividiviart, Paullinia sorbilis), die im gemahlenen Zustande in den Handel kommt, im Ursprungsland Mexiko Cascalotte genannt und zum Gerben verwendet wird.

33. **Tara**[39]) oder Teri (Schoten von Caesalpinia digyna). Vorderindien, malaischer Archipel.

34. **Canaigre**[40]) (Wurzel einer Ampherart, Rumex hymenosepalus). Nordamerika.

35. **Ganib**[41]) (Wurzel von Hydnora longicollis, einer Schmarotzerpflanze). Südwestafrika.

36. **Palmetto**[42]) (Wurzeln der Palmettopalme, Sabal Adonsonii, auch Stammstücke einer anderen Palmenart, Sabal serrulatum). Süden von Nordamerika, Mexiko.

37. **Rove**[43]), Handelsbezeichnung für eine grob zerkleinerte Gallenart (Bassoragallen). Orient.

Die Gerbstoffauszüge werden aus den zerkleinerten Gerbemitteln in besonderen Fabriken durch Auslaugen mit Wasser und Eindicken der dabei erhaltenen Brühen im Vakuum gewonnen. Die Einrichtungen zum Auslaugen und zum Eindicken der Brühen entsprechen im wesentlichen den bei der Rübenzuckerfabrikation verwendeten. Die durch Auslaugen gewonnenen Brühen erfahren vielfach eine Behandlung mit Chemikalien, die den Zweck hat, die Brühen zu reinigen, die Gerbstoffaus-

züge möglichst klar bzw. kaltlöslich zu machen oder deren Farbe aufzuhellen oder andere für die gerberische Verwendung in Betracht kommende Wirkungen zu erzielen. Es sind für diesen Zweck zahlreiche Behandlungsverfahren angegeben worden (z. B. DRP 198782, 206166, 212876, 220021, 221345, 274974, 284119). Sehr häufig wird das Erhitzen mit Sulfiten mit oder ohne Druck angewendet (z. B. DRP 91003 und Zusatzpatente, DRP 212876)[44].

Die wichtigsten Gerbstoffauszüge sind Eichenholz-, Kastanienholz- und Quebrachoauszüge. Ferner sind zu nennen: Fichtenrinden-, Eichenrinden-, Mimosenrinden-, Mangrovenrinden-, Valonea-, Myrobalanen- und Sumachauszüge, sodann Gambier, Katechu und Kino. Fichtenrinden-, Eichenrinden-, Kastanienholz-, Eichenholzauszüge werden erst seit Beginn des Krieges auch in Deutschland aus einheimischem Rohmaterial in größerer Menge hergestellt.

Die Gerbstoffauszüge kommen meist in mehr oder weniger dickflüssigem Zustande und zwar Quebrachoauszüge und Fichtenrindenauszüge mit 21–22° Bé, die anderen Auszüge mit etwa 23–25° Bé, Kastanienauszüge auch mit 30° Bé, manche Gerbstoffauszüge namentlich Quebrachoauszug, sodann Kastanienholz-, Valoneaauszug, auch als feste Auszüge, Gambier fest und teigförmig, Katechu und Kino nur in fester Form in den Handel. Die Gerbstoffauszüge sind braun, gelbbraun oder rotbraun und haben einen stark zusammenziehenden Geschmack, wie die Gerbstoffe selbst.

38. Gambier[45]) (auch Gambierkatechu, gelbes Katechu genannt) wird von Uncaria Gambier, einer Pflanze, die in Hinterindien und Ceylon wild wächst, auf Borneo und in Holländisch-Indien in großem Maßstabe angebaut wird, durch Auskochen der Blätter und Stengel und Eindicken des Auszuges gewonnen. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird in Würfel geschnitten oder in Blockform gebracht und kommt dementsprechend als Würfelgambier oder Blockgambier in den Handel.

Die nach dem ursprünglichen unvollkommenen Verfahren hergestellten Gambiererzeugnisse sind meist stark mit Pflanzenteilen und anderen unlöslichen Stoffen verunreinigt und zeigen daher einen hohen Gehalt an „Unlöslichem". Seit einer Reihe von Jahren werden im Ursprungslande der Gambierpflanzen in neuzeitlich eingerichteten Fabriken Erzeugnisse hergestellt („Indragirigambier"[46]), „Asahangambier")[47]), die eine wesentlich günstigere Zusammensetzung zeigen.

39. Katechu[48]) (auch Pegukatechu, Bombaykatechu, braunes Katechu, Terra Japonica genannt) wird aus dem braunen Kernholz einiger in Südasien heimischer Akazienarten, insbesondere von Acacia Catechu gewonnen, indem das zerkleinerte Holz mit Wasser ausgekocht, die ausgelaugten Brühen eingedickt und die beim Erkalten erstarrende Masse an der Luft und Sonne getrocknet wird. Das Katechu kommt in Blöcken, die in Blätter und Matten eingehüllt sind, über Bombay in den Handel. Bei den unter der Bezeichnung Khakikatechu oder R-Katechu in den Handel kommenden festen Auszügen handelt es sich um Mangroveauszüge.

40. Kino[49]) ist der aus Einschnitten in den Stamm ausgeflossene, eingedickte und getrocknete Saft verschiedener Pflanzen Indiens, Westafrikas und Australiens, insbesondere von Pterocarpus marsupium. Als beste Sorte wird das Amboina-Kino bezeichnet.

Technisches und Prüfung.

Materialprüfung: Als physikalische Prüfungen kommen die folgenden in Betracht:

Die Bestimmung der *Dichte* der Gerbstoffauszüge und Gerbbrühen erfolgt in der üblichen Weise durch Spindeln. Die Dichte wird in Baumé-Graden, bei den in der Gerberei verwendeten Gerbbrühen häufig auch in Barkometergraden (Bk°), die aus dem spez. Gew. durch Abzug von 1,000 und Multiplikation mit 1000 erhalten werden, angegeben[50]).

Die Prüfungen der *Löslichkeit* und *Klärbarkeit*[51]) der Gerbstoffauszüge bei Herstellung der in der Gerberei verwendeten Brühenstärken. Diese Prüfung ist deshalb wichtig, weil die zum Gerben verwendeten Brühen möglichst klar sein bzw. vor ihrer Verwendung geklärt werden müssen.

Zur Ausführung der Prüfung stellt man durch Vermischen von einem Teil Gerbstoffauszug mit 4–5 Teilen kaltem Wasser eine Brühe von etwa 5° Bé her und läßt die Flüssigkeit, gegebenenfalls über Nacht, absetzen. Je weniger Satz sich bildet und je schneller sich die unlöslichen Stoffe zu Boden setzen, um so günstiger verhält sich der Auszug in Beziehung auf die Löslichkeit und Klärbarkeit.

Die *Ausnutzbarkeit des Gerbstoffes* der Gerbstoffauszüge d. h. der bei Herstellung der gerberisch verwendeten Brühenstärken lösliche wirksame Gerbstoff kann nach einem Verfahren von J. Paeßler und Veit[52]) bestimmt werden.

Zu beachten ist, daß sich aus dem bei der *Gerbstoffbestimmung* gefundenen Gehalt an „Unlöslichem" ein sicherer Schluß auf die Löslichkeitsverhältnisse und den ausnutzbaren Gerbstoff der Auszüge bei ihrer Ver-

wendung in der Gerberei nicht ziehen läßt, da die Gerbbrühen meist wesentlich stärker sind, als die bei der Gerbstoffuntersuchung verwendeten Lösungen.

Feststellung der Farbe der Gerbstoffe und des damit erhaltenen Leders: Gerbstofflösungen werden auf optischem Wege mit Hilfe des Lovibondschen Tintometers untersucht[53]), indem Glasplättchen in den drei Grundfarben rot, gelb und blau mit verschiedener zahlenmäßig bezeichneter Farbenstärke in der Weise ausgewählt und in das Tintometer gebracht werden, daß die bei Durchsicht durch letzteres sich zeigende Farbe mit derjenigen der daneben in einem kleinen Glasgefäß von bestimmten Ausmessungen befindlichen 0,5%igen Gerbstofflösung übereinstimmt. Die Farbe wird durch das bei Addition der Zahlenwerte von rot, gelb und blau sich ergebende Zahlenverhältnis zum Ausdruck gebracht.

Die *Lederfarbe*[54]) wird durch einen im kleinen Maßstab ausgeführten Gerbversuch ermittelt, indem ein für die Gerbung vorbereitetes Hautstück mit der zu prüfenden Gerbstofflösung von etwa 2° Bé geschüttelt wird, bis die Durchgerbung beendet ist. Das so erhaltene Lederstückchen wird abgewaschen, durch Auspressen (Ausstreichen) von überschüssiger Flüssigkeit befreit, auf ein Brett gespannt, getrocknet. Es dient nicht nur zur Beurteilung der Farbe, sondern kann auch zur Prüfung der Farbenbeständigkeit herangezogen werden, wenn es unmittelbar oder im Kallabschen Belichtungsapparat[55]) dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Die *Gerbfähigkeit* der Gerbstoffe und die Beschaffenheit des damit erhaltenen Leders, abgesehen von der Farbe, können ebenfalls bei Durchführung der Probeausgerbung bzw. auf Grund des dabei erhaltenen Lederstückes bis zu einem gewissen Grade beurteilt werden. Ein abschließendes Urteil über diese Eigenschaften läßt sich jedoch in jedem Falle nur auf Grund von Gerbversuchen in größerem Maßstabe abgeben.

Bei der *chemischen Prüfung* kommt die qualitative Gerbstoffprüfung besonders bei Gerbstoffauszügen zu deren Unterscheidung und zur Feststellung von Verfälschung mit fremden Gerbstoffauszügen in Betracht. Bei den Gerbstoffauszügen muß ferner festgestellt werden, ob diese eine Behandlung mit Chemikalien erfahren haben, insbesondere ob es sich um sulfitierte Auszüge handelt, da durch die Behandlung, namentlich aber durch Sulfitieren, auch die Gerbstoffe verändert werden, so daß diese sich gegen manche Prüfungsmittel anders verhalten, als die Gerbstoffe der entsprechenden unbehandelten Gerbstoffauszüge, was bei der Beurteilung der Prüfungsergebnisse berücksichtigt werden muß.

Die Behandlung mit Chemikalien kann vielfach an einem gegenüber den unbehandelten Auszügen der betreffenden Art erhöhten Aschengehalt erkannt, sowie auch durch den Nachweis der zur Behandlung verwendeten Chemikalien, bei sulfitierten Auszügen z. B. durch die Prüfung auf Sulfite bzw. schweflige Säure, festgesellt werden[56]).

Die qualitative Gerbstoffprüfung[57]) gründet sich zunächst auf das unterschiedliche Verhalten der Pyrokatechingerbstoffe und der Pyrogallolgerbstoffe gegenüber einer Anzahl von Prüfungsmitteln, dazu kommen dann noch eine Anzahl Unterscheidungsmittel für kleinere Gerbstoffgruppen.

Nach dem chemischen Verhalten sind

Pyrokatechingerbstoffe:
die Gerbstoffe aus:
- Quebrachoholz
- Mangrovenrinde
- Mimosenrinde
- Fichtenrinde
- Hemlockrinde und deren Auszüge
- Gambier
- Katechu

Pyrogallolgerbstoffe:
die Gerbstoffe aus:
- Kastanienholz
- Eichenholz
- Myrobalanen
- Dividivi
- Valonea
- Algarobilla
- Sumach
- Knoppern
- Gallen (Tannin) und deren Auszüge.

Gemischte Gerbstoffe:
- Eichenrinde
- Edelkastanienrinde
- Nußbaumrinde
- Lärchenrinde
- Birkenrinde
- Weidenrinde und deren Auszüge[58]).

Qualitative Gerbstoffprüfung: Zum allgemeinen Nachweis der Gerbstoffe dient eine Gelatine-Kochsalzlösung, die mit den Gerbstofflösungen eine flockige Fällung gibt und eine am besten gleichzeitig Natriumazetat und Essigsäure enthaltende Eisenalaunlösung die mit den Pyrokatechingerbstoffen eine grüne bis olivgrüne, mit den Pyrogallolgerbstoffen eine violette Färbung liefert.

Die Unterscheidung der Pyrokatechin- und Pyrogallolgerbstoffe wird dadurch ermöglicht, daß erstere beim Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure vollständig, sowie auch durch Bromwasser, dagegen

nicht durch Bleiazetat in essigsaurer Lösung gefallt werden, während die Pyrogallolgerbstoffe beim Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure nicht vollständig, zum Teil nur in geringem Maße, ferner durch Bleiazetat in essigsaurer Lösung, dagegen nicht oder höchstens spurweise durch Bromwasser niedergeschlagen werden. Zur weiteren Unterscheidung der Gerbstoffe werden dann noch eine Anzahl anderer Reaktionen und Prüfungsmittel, z. B. die Löslichkeit in Essigather, die Bestimmung der „Molybdanzahl" herangezogen.

Quantitative Gerbstoffuntersuchung[59]): Die fast allgemein angewendete und für den Handel maßgebende quantitative Gerbstoffbestimmung beruht auf der Anwendung von („schwach chromiertem") Hautpulver als Adsorptionsmittel für den Gerbstoff und ist vom Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker auf Grund langjähriger Arbeiten genau festgelegt und vorgeschrieben. Für die Untersuchung werden durch Auslaugen der Gerbemittel oder Auflösen der Gerbstoffauszüge Lösungen hergestellt, die zwischen 3,5 und 4,5 g gerbende Stoffe im Liter enthalten. Die Lösung wird durch eine Berkefieldkerze oder durch ein Papierfilter (Schleicher & Schüll, Nr. 590) klar filtriert. 50 ccm der unfiltrierten und 50 ccm der filtrierten Lösung werden eingedampft und im Wassertrockenschrank bei 98,5—100° C bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Durch Abzug des Trockenrückstandes in Prozent von 100% berechnet sich der Wassergehalt. Der Trockenrückstand der filtrierten Lösung ergibt das „Gesamtlösliche". Ferner wird ein Teil der Gerbstofflösung mit Hautpulver behandelt und filtriert. 50 ccm des entgerbten Filtrates werden abgedampft und bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Der Trockenrückstand ergibt die „löslichen Nichtgerbstoffe". Nach Abzug der Nichtgerbstoffe vom Gesamtlöslichen erhält man die „gerbenden Stoffe". Der nach Abzug der gerbenden Stoffe, der Nichtgerbstoffe und des Wassers in Prozent von 100% verbleibende Rest ist das „Unlösliche". Bei festen Auszügen und bei Gerbemitteln wird der Wassergehalt direkt durch Trocknen einer abgewogenen Menge bis zum gleichbleibenden Gewicht ermittelt.

Es sind zwei Ausführungsformen des Gerbstoffbestimmungsverfahrens mit Hautpulver in Gebrauch, das „Schüttelverfahren", wobei die Entgerbung der Lösung durch Schütteln mit dem Hautpulver erfolgt und das „Filterverfahren", wobei die Lösung durch Filtrieren durch Hautpulver, das sich in einer „Filterglocke" befindet, entgerbt wird. Für das Filterverfahren wird fertig chromiertes, für das Schüttelverfahren vor dem Gebrauch chromiertes Hautpulver verwendet. Das für die beiden Verfahren nötige Hautpulver ist von der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa. zu beziehen.

Nach den letzten Beschlüssen des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker sollte nur das Schüttelverfahren angewendet werden; doch wird auf dem Kontinent, namentlich in Deutschland, die Untersuchung der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge sehr häufig nach dem Filterverfahren verlangt und ausgeführt.

Die *Bewertung* der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge im Handel erfolgt auf Grund des Gehaltes an „gerbenden Stoffen". Über Bedingungen für Gerbstoffgarantie bei Gerbstoffauszügen s. [60]). Für die praktische Verwertbarkeit und Wirksamkeit kommt außer dem Gerbstoffgehalt jedoch noch eine Reihe anderer Umstände in Betracht, auf die unten zuruckgekommen wird.

Abgesehen vom Hautpulververfahren sind im Laufe der Zeit noch eine große Anzahl der verschiedenartigsten Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffes vorgeschlagen bzw. angewendet worden, die entweder auf der Ausfällung des Gerbstoffes mit anorganischen Verbindungen (Metallsalzen) oder organischen Stoffen (Eiweißstoffen z. B. Gelatine, Kasein, ferner Alkaloiden, Formaldehyd usw.) beruhen, oder an Stelle des Hautpulvers andere Adsorptionsmittel (z. B. „gewachsene" Tonerde, Nickelhydroxyd) für den Gerbstoff verwenden oder jodometrische bzw. oxydimetrische Verfahren darstellen oder auf physikalischer Grundlage (Bestimmung des Brechungsvermögens)[61]) beruhen. Von den oxydimetrischen Verfahren hat das Verfahren von Loewenthal[62]) unter Anwendung von Kaliumpermanganatlösung als Oxydationsmittel und Indigotinlösung als Indikator, wenigstens zur Fabrikkontrolle, eine gewisse Anwendung gefunden. Ein einfaches Verfahren zur annähernden Ermittelung des Gerbstoffgehaltes von Gerbemitteln ist das Spindelverfahren von v. Schröder[63]), wonach mit Hilfe von Tabellen auf Grund des spez. Gew. des in bestimmter Weise hergestellten Gerbemittelauszuges der Gerbstoffgehalt der Lösung bzw. des Gerbemittels entnommen werden kann. Bei verregneten bzw. gebrauchten Gerbemitteln ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar.

Gerbmittel.

	Baumé-grade	Mittl. Wassergehalt lufttrocken	Gehalt an gerbenden Stoffen: Schüttelverfahren Mittel	Schüttelverfahren Schwankungen	Filterverfahren Mittel	Filterverfahren Schwankungen	Mittlerer Gehalt an Nichtgerbstoffen Sch.-verf.	Mittlerer Gehalt an Nichtgerbstoffen Filt.-verf.	Mittlerer Unterschied der Nichtgerbstoffe bzw. gerbd. Stoffe nach d. Schüttel- und Filterverfahren	Mittl. Gehalt an zuckerartigen Stoffen	Auf 100 Teile gerbende Stoffe kommen Teile zuckerart. Stoffe Schüttelverfahr.	Auf 100 Teile gerbende Stoffe kommen Teile zuckerart. Stoffe Filterverfahr.	Ungefährer Aschengehalt
Eichenrinde	—	13,0	9,0	5—16	10,0	6—17	6,5	5,5	1,0	2,6	29,0	26,0	—
Fichtenrinde	—	14,5	9,5	5—16	11,5	7—18	9,0	7,0	2,0	5,0	53,0	43,0	—
Mimosenrinde	—	14,5	31,5	20—46	33,0	22—48	10,5	9,0	1,5	4,0	13,0	12,5	—
Mangrovenrinde (östliche Mangrove)	—	14,5	34,5	28—48	36,0	30—50	10,5	9,0	1,5	0,8	2,5	2,5	—
Mangrovenrinde (westliche Mangrove)	—	14,5	22,5	14—28	24,0	16—30	16,5	15,0	1,5	—	—	—	—
Malletrinde	—	14,5	38,0	31—52	42,0	35—56	11,0	7,0	4,0	2,5	6,0	5,0	—
Valonea	—	14,5	27,0	14—36	29,0	16—38	14,0	12,0	2,0	3,0	11,0	10,0	—
Trillo	—	14,5	37,0	31—47	40,0	34—50	16,5	13,5	3,0	3,5	9,0	8,5	—
Myrobalanen	—	13,0	30,0	21—44	34,0	25—48	18,0	14,0	4,0	5,5	18,0	16,0	—
Myrobalanen, entkernt	—	13,0	45,0	35—53	50,0	40—58	22,5	17,5	5,0	8,0	18,0	16,0	—
Dividivi	—	13,5	36,5	20—45	41,5	25—30	24,5	19,5	5,0	10,0	27,0	23,5	—
Algarobilla	—	12,5	—	—	43,0	35—52	—	21,5	—	—	—	—	—
Knoppern	—	16,5	27,5	—	30,0	24—40	10,0	7,5	2,5	—	—	—	—
Sizil. Sumach	—	12,0	23,0	18—31	25,0	20—33	18,0	16,0	2,0	4,5	19,0	18,0	—
Quebrachoholz	—	17,5	19,0	13—25	20,0	14—26	2,5	1,5	1,0	0,3	1,5	1,5	—
Kastanienholz	—	14,5	7,7	4,0—11,5	8,0	4,5—12,5	1,9	1,3	0,6	—	—	—	—
Eichenholz	—	13,0	4,4	1,5—10,0	4,9	2,0—10,5	2,3	1,8	0,5	—	—	—	—
Gerbstoffauszüge.													
Eichenholzauszug	25,0	60,0	24,5	21—27	26,5	23—29	15,0	13,0	2,0	6,0	25,0	22,0	1,0—2,0
Kastanienholzauszug	25,0	60,0	28,0	23—31	30,0	25—33	11,5	9,5	2,0	6,0	21,0	20,0	0,5—1,0
Quebrachoholzauszug	21,0	59,0	33,0	28—38	35,0	30—40	5,0	3,0	2,0	0,6	1,6	1,6	0,5—1,0
Quebrachoholzauszug fest	—	21,0	62,0	56—68	65,0	60—72	9,0	6,0	3,0	1,2	1,6	1,6	0,8—1,5
Mimosenrindenauszug	26,0	56,1	30,7	28—40	33,0	31—39	12,8	10,7	2,1	4,3	15,0	13,5	1,0—2,0
Mangrovenrindenauszug	23,0	58,7	30,7	20—34	32,0	22—36	9,8	8,2	1,6	4,9	16,5	15,0	2,0—3,0
Fichtenrindenauszug	23,0	60,8	21,6	19—23	24,5	22—26	16,5	13,5	3,0	3,4	16,0	14,0	1,0—1,5
Eichenrindenauszug	23,0	62,5	—	—	25,0	20—27	—	12,0	—	—	—	—	1,5—2,0
Myrobalanenauszug	25,0	59,6	25,5	22—27	29,9	25—31	13,7	10,5	3,2	5,0	19,8	17,8	1,0—2,0
Valoneaauszug	24,0	63,5	—	—	28,0	20—27	—	8,0	—	—	—	—	1,5—2,5
Sumachauszug	27,0	56,3	24,0	21—28	26,8	23—31	18,4	15,5	2,8	3,9	18,0	16,0	2,5—3,5
Blockgambier	—	40,0	27,0	23—33	39,0	35—45	25,0	13,0	12,0	—	—	—	—
Würfelgambier	—	16,0	40,0	33—43	55,0	48—58	32,0	17,0	15,0	—	—	—	—

Zusammensetzung der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge: Die Zusammenstellungen, 1 und 2 auf S. 9, die auf Untersuchungsergebnissen der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa. beruhen, enthalten außer dem Gehalt an gerbenden Stoffen, Nichtgerbstoffen, Unlöslichem und Wasser auch die in gerberischer Hinsicht ebenfalls wichtigen Werte für den Gehalt an zuckerartigen Stoffen und für die auf 100 Teile Gerbstoff entfallenden Teile an Nichtgerbstoff und zuckerartigen Stoffe. Die zuckerartigen Stoffe bilden einen Teil der Nichtgerbstoffe[64]) und bestehen bei Eichenrinde, Valonea, Myrobalanen nur aus traubenzuckerartigen, bei den anderen Gerbemitteln der Zusammenstellung aus traubenzuckerartigen und rohrzuckerartigen Stoffen[65]).

Die oben bei Kastanienholz und Eichenholz angeführten gegen die untere Grenze liegenden Gerbstoffgehalte indem sich bei den für die Gerbstoffgewinnung und -verwertung deshalb nicht geeigneten Hölzern von jüngeren Bäumen.

Bei den anderen früher angeführten Gerbemitteln sowie bei einer Anzahl weiterer gerbstoffhaltiger Pflanzen sind die Gerbstoffgehalte ungefähr folgende: Weidenrinde 6—16, Birkenrinde 6—14, Erlenrinde 8—20, Lärchenrinde 6—14, Nußbaumrinde 3—12, Pappelrinde 11, Espenrinde 7, Rinde der Edeltanne (Abies pectinata) 4—8, Hemlockrinde 7—12, Korkeichenrinde 10—18, Kastanieneichenrinde bis 16, Lingue 15—25, Kamatschilrinde 29, Barbatimaorinde 25—30, Cassiarinde 7—20, Ulmorinde 15—20, Cuerorinde 16—18, Cajottarinde 15—30, Garouille 20—30, Scorzza rossa 15—25, Fichtenholz 1,5, Nußbaumholz 1,5—10, Akazienholz 1,5—4, Ahornholz 7, Buchenholz 0,5, Roßkastanienholz 1, Roßkastanienschalen 6, Eichelschalen 5—13, Eichenblätter 7—9, Eichenreißig 3—5, Walnußbaumschalen 9—22, Fichtenzapfen 2—12, Fichtennadeln 3—8, Fichtenreisig 4—7, Heidekraut 3,5—14, Mango 20—29, Algarobilla 32—52, Bablah (Hülsen) 11 bis 16, Guara 50, Tari 48—60, Canaigre 27 bis 35, Ganib 18—32, Rove 27—38%[66]).

Praktisch wichtige Eigenschaften der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge[67]): Bei der Zusammensetzung der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge spielt außer dem Gerbstoffgehalt auch der Gehalt an Nichtgerbstoffen eine für die praktische Verwertbarkeit wichtige Rolle. Gerbemittel, die zu wenig Gerbstoff oder im Verhältnis zum Gerbstoff zu viel Nichtgerbstoffe enthalten, sind für die unmittelbare gerberische Verwertung sowie für die Herstellung von Gerbstoffauszügen ungeeignet, da derartige Gerbemittel sowie die daraus hergestellten Gerbstoffauszüge bzw. Gerbebrühen eine geringe bzw. ungünstige Gerbfähigkeit besitzen. Andererseits spielt der Gehalt an Nichtgerbstoffen bzw. zuckerartigen Stoffen, namentlich im Verhältnis zum Gerbstoffgehalt eine wichtige Rolle, da jene Stoffe infolge Gärungserscheinungen die für eine gute Gerbung notwendigen Säuren bilden. Es entsteht in der Hauptsache Essigsäure und Milchsäure und zwar geht die Essigsäure aus den zuckerartigen Stoffen, die Milchsäure überwiegend aus den übrigen Nichtgerbstoffen hervor[68]). Die Fähigkeit der Säurebildung der Gerbemittel und der Säuregehalt der Gerbbrühen bestimmen, abgesehen von den Gerbstoffen selbst, auch insofern die Beschaffenheit des Leders, als bei sachgemäßer Durchführung der Gerbung bei Gegenwart von viel Säure ein festes und starres Leder (wie Sohlleder), bei Anwesenheit von wenig Säure ein mehr weiches und biegsames Leder (wie Oberleder) erhalten wird.

Aus der Zusammenstellung 1 ist ersichtlich, daß die ausländischen Gerbemittel alle wesentlich gerbstoffreicher sind als die Eichen- und Fichtenrinde. Sie zeigt ferner, daß im Verhältnis zum Gerbstoff die Fichtenrinde bei weitem am meisten, Eichenrinde und Dividivi zwar wesentlich geringere aber nicht unbeträchtliche Mengen, die anderen ausländischen Gerbemittel noch weniger Nichtgerbstoffe bzw. zuckerartige Stoffe (Quebrachoholz am wenigsten) enthalten und daß von den wichtigeren Gerbstoffauszügen Quebrachoauszüge arm, Eichenholz- und Kastanienholzauszüge reich an zuckerartigen Stoffen sind.

Von den weiter angeführten Gerbemitteln bzw. gerbstoffhaltigen Pflanzenteilen enthalten manche, namentlich Hölzer, nur wenig Gerbstoff, einige z. B. Eichenblätter, Eichenreisig, Fichtenzapfen, Fichtenreisig, auch im Verhältnis zum Gerbstoff viel Nichtgerbstoffe und kommen daher weder für die unmittelbare gerberische Verwendung, noch für die Herstellung von Gerbstoffauszügen in Betracht. Bei einigen wird die Ausnutzung des Gerbstoffes bzw. die Verwendungsfähigkeit durch gewisse fremde Stoffe noch besonders erschwert oder beeinträchtigt, z. B. bei den Wurzeln durch den Gehalt an Stärke, bei Fichtenzapfen durch den Harzgehalt.

Verhalten der Gerbemittel beim Auslaugen: Für jedes Gerbemittel gibt es bestimmte Temperaturgrenzen, bei denen mit Beziehung auf die Gerbstoffausbeute und die Beschaffenheit der gewonnenen Gerbbrühen die günstigsten Auslaugeergebnisse erhalten werden. Diese Temperaturgrenzen sind bei

Eichenrinde 80—100°, Mimosenrinde 70—80°, Mangrovenrinde 80—90°, Quebrachoholz 80—90°, Myrobalanen 90—100°, Valonea 60—70°, Trillo 50—60°, Sumach 50—60° [69]. Beim Überschreiten dieser Temperaturen, namentlich bei dem bei der fabrikmäßigen Herstellung der Gerbstoffauszüge zuweilen angewendeten Erhitzen unter Druck, findet je nach der Art des Gerbemittels eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung und eine Umwandlung des Gerbstoffes in Nichtgerbstoffe und schwerlösliche bzw. unlösliche, beim Erkalten sich wieder ausscheidende, gerberisch unwirksame Stoffe statt. Dazu kommt, daß die durch Auslaugen bei höheren Hitzegraden erhaltenen Brühen gerberisch weniger günstig wirken und auch durch ihre dunkle Färbung die Lederfarbe ungünstig beeinflussen [70].

In allen Gerbemitteln bleibt bei sorgfältiger Auslaugung eine in allen Fällen ziemlich gleiche etwa 1½—3% betragende Menge an unlöslichem bzw. schwerlöslichem Gerbstoff zurück. Es ergeben daher die gerbstoffreichen ausländischen Gerbemittel nicht nur absolut, sondern auch verhältnismäßig mehr löslichen, ausnutzbaren Gerbstoff als die verhältnismäßig gerbstoffarme Eichen- und Fichtenrinde.

Verhalten der Gerbebrühen: Die durch Auslaugen erhaltenen, gegebenenfalls geklärten Brühen bilden nach einiger Zeit wieder einen bei den verschiedenen Gerbstoffen verschieden starken Satz, der bei den Protokatechingerbstoffen aus Phlobaphenen, die meist als Oxydationsprodukte der Gerbstoffe aufgefaßt werden, bei den Pyrogallolgerbstoffen in der Hauptsache aus Ellagsäure besteht. Letztere bildet während der Gerbung auf dem Leder einen bei Sohlleder geschätzten Belag, der „Blume" oder „Mud" genannt wird. Nach Untersuchungen von Paeßler mit Brühen von etwa 2° Bé ist die Satzbildung sehr gering bei Mangrovenrinde, Mimosenrinde, Quebrachoholz und dessen Auszügen, mäßig bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Kastanienholz- und Eichenholzauszug, beträchtlich bei Knoppern, Trillo, Myrobalanen, Valonea und Dividivi [71].

Die *Satzbildung*, die beim Erkalten der beim Auslaugen bei erhöhter Temperatur erhaltenen Brühen sowie später beim Stehenlassen der klaren bzw. geklärten Brühen eintritt, bedeutet, da der Satz hauptsächlich aus unlöslichen bzw. schwerlöslichen an sich gerberisch unwirksamen Umwandlungsprodukten der Gerbstoffe besteht, nicht nur einen Gerbstoffverlust, sondern erfordert auch die Entfernung der unlöslichen Stoffe, da diese sich beim Gerben auf der Haut ablagern und die Poren der Haut verstopfen, wodurch die Gerbung erschwert oder ganz zum Stillstand gebracht („Zugerben", „Totgerben") und ein schlecht gegerbtes, mißfarbiges Leder erhalten wird. Aus dem gleichen Grunde sollen auch die Gerbstoffauszüge bei den gerberisch verwendeten Brühenstärken möglichst wenig Satz bilden, gegebenenfalls vor ihrer Verwendung durch Absetzenlassen geklärt werden. Gerbstoffauszüge, die sich, wie es häufig vorkommt, in dieser Weise überhaupt nicht klären lassen, sind für die gerberische Verwendung nicht gut geeignet.

Das *Durchgerbevermögen* [72] der Gerbstoffe und deren Fähigkeit „Gewicht zu machen", sind ebenfalls bei der praktischen Beurteilung der Gerbstoffe von Wichtigkeit, da die Schnelligkeit der Gerbung bei der neuzeitlichen Gerberei eine große Rolle spielt und die lohgaren Leder, mit Ausnahme einiger Luxusleder, nach Gewicht gehandelt werden. Die Schnelligkeit der Durchgerbung ist bei verschiedenen Gerbstoffen, aber auch bei unbehandelten und behandelten Auszügen derselben Gerbstoffe, da letztere schneller durchgerben, verschieden und hängt ferner von dem Gerbstoffgehalt der Gerbemittel und dem in den Gerbemitteln und Gerbebrühen vorhandenen Verhältnis zwischen Gerbstoff und Nichtgerbstoff ab. Gerbemittel und Gerbstoffauszüge, die an sich oder im Verhältnis zum Gerbstoff zu viel Nichtgerbstoffe enthalten, gerben nur langsam oder überhaupt nicht genügend durch und zeigen auch andere gerberisch ungünstige Eigenschaften [73]. Die ausländischen Gerbemittel, die alle viel Gerbstoff und wenig Nichtgerbstoffe enthalten, gestatten wegen ihres Gerbstoffgehaltes und weil sie die Herstellung starker Brühen ermöglichen, eine schnellere Gerbung als die Eichen- und Fichtenrinde, die arm an Gerbstoff sind und dabei verhältnismäßig viel Nichtgerbstoffe enthalten.

Die Fähigkeit *Gewicht zu machen* ist je nach der Art des Gerbstoffs verschieden und hängt auch von anderen Umständen ab. Paeßler [74] kam zu dem Ergebnis, daß bei Gegenwart von Säure mehr Gerbstoff von der Haut aufgenommen wird und daß Quebrachoholz und ungeklärter Quebrachoauszug das höchste, Mimosenrinde, Eichenholzauszug, Kastanienholzauszug, Eichenrinde, Fichtenrinde, Mangrovenrinde, Valonea, Knoppern, Dividivi, Myrobalanen, Sumach, Tannin, sulfitierter Quebrachoauszug entsprechend der angeführten Reihenfolge immer weniger Gewicht machen. Die sulfitierten Auszüge gerben verhältnismäßig schnell durch, machen aber nur wenig Gewicht und eignen

sich daher für sich allein nicht zur Herstellung von Gewichtsleder.

Die *Lederfarbe*, die die Gerbemittel und Gerbstoffauszüge geben und die Beständigkeit der Farbe spielt ebenfalls eine praktisch vielfach wichtige Rolle, indem bei lohgaren Ledern die rein braune Farbe („Lederfarbe"), wie sie das mit reiner Eichenlohe gegerbte Leder besitzt, bevorzugt wird und bei gefärbten Ledern die Eigenfarbe des Gerbstoffs die Lederfarbe möglichst wenig beeinflussen soll.

Nach den Untersuchungen von J. Paeßler[75]) liefern die hellsten Leder Sumach, Gambier, Sumachauszug, Algarobilla, dann folgen mit immer dunkleren Farbenschattierungen Myrobalanen, Valonea, Knoppern, kaltlöslicher Quebrachoauszug, Dividivi, Fichtenrinde, Eichenholzauszug, Trillo, Eichenrinde, Quebrachoauszug unbehandelt und geklärt, Mimosenrinde, Kastanienholzauszug, Malletrinde, Fichtenrindenauszug, Quebrachoauszug und zum Schluß Mangrovenrinde, die das dunkelste und zugleich röteste Leder liefert. Mit Beziehung auf die Farbtöne zeigt sich, daß Sumach, Sumachauszug und Gambier einen neutralen Farbton von hellen Farben geben und sich daher besonders zur Herstellung hellfarbiger Leder eignen, da ihre Eigenfarbe die Farbe des beim Färben verwendeten Farbstoffes nicht oder nur wenig verändert. Einen neutralen aber kräftigen Farbton geben Myrobalanen, Valonea, Knoppern, kaltlöslicher Quebrachoauszug, Eichenholzauszug, Kastanienholzauszug und Trillo. Einen gelben bis braunen Farbton liefern nach der ungefähren Reihenfolge der Farbstärke geordnet: Dividivi, Eichenrinde, Fichtenrinde, Fichtenlohauszug und Malletrinde, einen rötlichen bis hellrötlichbraunen Farbton: Mangrovenrinde. Bei der Belichtung ändern die mit Sumach, Sumachauszug und Gambier gegerbten Leder ihre Farbstärke und ihren Farbton am wenigsten, was für ihre Verwendung zur Herstellung hellfarbiger Leder einen weiteren Vorteil bedeutet. Bei den mit Valonea, Trillo, Knoppern, Eichenholzauszug und Kastanienholzauszug gegerbten Ledern ist die Veränderung der ursprünglichen Farbe auch nur gering, stärker aber bei den mit Algarobilla und Dividivi hergestellten Ledern. Sehr stark dunkeln die mit Eichenrinde, Fichtenrinde und Fichtenlohauszug gegerbten Leder nach, wobei jedoch die belichteten Leder nicht röter als die unbelichteten erscheinen, so daß die Farbstärke ohne wesentliche Veränderung des Farbtones zunimmt. Die mit Mimosenrinde, Malletrinde, Quebrachoholz und Quebrachoauszug unbehandelt und geklärt gegerbten Leder zeigen nach der Belichtung nicht nur eine wesentliche intensivere Färbung, sondern auch eine ausgesprochen rotbraune, im allgemeinen wenig erwünschte Farbe.

Zu beachten ist dabei, daß die Art der Auslaugung der Gerbemittel und der Behandlung der Gerbstoffauszüge die Farbe der Gerbstofflösungen und damit auch die Farbe des damit erhaltenen Leders sowie deren Beständigkeit ebenfalls beeinflußt. Sulfitierte Auszüge geben im allgemeinen eine hellere Farbe als die unbehandelten Auszüge der betreffenden Gerbstoffart. Bei Gegenwart von Alkali bzw. sonstigen alkalisch reagierenden Stoffen in Gerbstoffauszügen und Ledern wird eine dunklere bzw. stärker nachdunkelnde Lederfarbe erhalten.

Gerberische Verwendung der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge[76]): Die Gerbemittel müssen zur Erzielung einer leichten und gründlichen Auslaugung vor der Verwendung zerkleinert werden. Rinden werden zunächst im Rindenschneider vorzerkleinert und dann, ebenso wie die anderen Gerbemittel, auf Steinmühlen, Glockenmühlen, Exzelsiormühlen, Schleudermühlen, zerfasert und zu Pulver gemahlen. Zur Zerkleinerung des äußerst festen Quebrachoholzes verwendet man besonders kräftig gebaute Raspelmaschinen und unterscheidet, je nachdem das Abraspeln nach der Längsachse des Stammes oder quer dazu erfolgt, „Lohschnitt" und „Hirnschnitt". Der Lohschnitt dient unmittelbar für Gerbzwecke, der Hirnschnitt zur Herstellung von Gerbstoffauszügen.

In der Gerberei werden die zerkleinerten Gerbemittel entweder unmittelbar für die „Versenke" und „Sätze" oder die daraus durch Auslaugen erhaltenen Brühen zum Anstellen bzw. Verstärken der „Farben", für die Versenke, zum Abtränken der „Sätze" usw. verwendet. Die gebrauchten Gerbemittel aus den Sätzen usw. werden noch weiter ausgenutzt und geben beim Auslaugen mit warmem Wasser schwächere z. B. zum Auslaugen von frischen Gerbemitteln verwendete Gerbebrühen und beim kalten Auslaugen, falls es sich um viel Säure bildende Gerbemittel wie Fichtenrinde handelt, Sauerbrühen, die zum Anstellen der Schwellfarben mit verwendet werden.

Früher wurde bei uns fast nur mit Eichenrinde oder Fichtenrinde oder einem Gemisch beider gegerbt. Die Eichenrinde ist einer allgemeinen Anwendung fähig und gibt sowohl Unterleder wie Oberleder von vorzüglicher Beschaffenheit. Die Fichtenrinde, die in manchen Gegenden auch für sich zum Gerben benutzt wird, gibt ebenfalls ein brauchbares, wenn auch kein so

gutes Leder wie die Eichenrinde. Da aber beide Gerbemittel verhältnismäßig wenig Gerbstoff enthalten, so werden sie schlecht ausgenutzt und gerben zu langsam. Die Eichenrinde stellt sich außerdem bei ausschließlicher Verwendung zu teuer. Die neuzeitliche Gerberei strebt zur Ersparnis von Zeit und Geld eine möglichst gute und zweckmäßige Ausnutzung der Gerbemittel und eine Beschleunigung der Gerbung an, die durch Verwendung gerbstoffreicher Gerbemittel und Gerbebrühen erreicht wird. Es haben daher die ausländischen Gerbemittel, da sie reich an Gerbstoff sind, die Herstellung stärkerer Brühen und aus diesen Gründen eine schnellere Gerbung gestatten und dabei mit Ausnahme von Valonea und Sumach wesentlich billiger als die Eichenrinde, zum Teil auch billiger als die Fichtenrinde sind, eine immer ausgedehntere und vielseitigere gerberische Anwendung gefunden. Da aber die ausländischen Gerbemittel, insbesondere Quebrachoholz und dessen Auszüge nur wenig Nichtgerbstoffe d. h. säurebildende Stoffe enthalten, so wendet man diese meist ebenfalls nicht für sich allein, sondern in Verbindung mit Eichenrinde und Fichtenrinde an, die bedeutend mehr Säurebildner enthalten und daher die fehlende Säure ergänzen. Es handelt sich ferner darum, die Gerbebrühen in der jeweilig passenden Stärke und die vorteilhaften Eigenschaften der einzelnen Gerbemittel während der Gerbung an der richtigen Stelle zur Geltung zu bringen.

Nach einer für die Erzielung guter gerberischer Ergebnisse wichtigen Regel wird die Gerbung mit wenig Gerbstoff enthaltenden Brühen bzw. gerbstoffarmen Gerbemitteln begonnen und mit Brühen mit stetig ansteigendem Gerbstoffgehalt bzw. mit stärker wirkenden Gerbemitteln weiter bzw. zu Ende geführt. Die Säurebildung und Säurewirkung spielt namentlich im ersten Teil der Gerbung eine Rolle. Im übrigen werden die Eigenschaften des Leders, insbesondere die Farbe, namentlich durch die im letzten Teil der Gerbung benutzten Gerbstoffe bestimmt. Man verwendet daher die an Gerbstoff armen und an Säurebildnern reichen Gerbemittel, insbesondere Fichtenrinde, vorwiegend im Beginn der Gerbung und die viel Gerbstoff und wenig Säurebildner enthaltenden Gerbemittel bzw. die, die dem Leder vorteilhafte Eigenschaften z. B. eine günstige Farbe verleihen, vorzugsweise gegen Ende der Gerbung.

Es wird vielfach angenommen, daß nur die Eichenrinde die Herstellung jeglicher Lederart gestattet, daß dagegen von den anderen Gerbemitteln die einen ein festes und hartes, die anderen ein mehr loses und weiches Leder geben. Diese Auffassung ist jedoch nur bis zu einem gewissen Grade richtig, da die betreffenden Ledereigenschaften nicht nur durch die Art des Gerbstoffes, sondern auch durch die Arbeitsweise vor und bei der Gerbung, insbesondere durch die Wirkung und Menge der an sich und im Verhältnis zu Gerbstoff in den Gerbbrühen vorhandenen Säure bestimmt werden. Bei sachgemäßer Durchführung der Gerbung läßt sich auch mit den anderen Gerbemitteln, wenn diese anteilig in geeigneter Verbindung miteinander verwendet werden, brauchbares Leder jeglicher Art erzeugen.

Eine beschrankte Anwendung findet von den wichtigeren Gerbemitteln noch der Sumach, der wenig Gewicht macht und zu den teuren pflanzlichen Gerbstoffen gehört, sich andererseits aber mit Beziehung auf die Farbe sehr günstig verhält und für sich allein nur zur Herstellung feiner nach Maß verkaufter Ledersorten (Saffian-, Marokkoleder), im übrigen nur zum Nachgerben lohgarer oder chromgarer Leder zwecks Aufhellung der Lederfarbe, insbesondere bei Herstellung farbiger Leder benutzt wird. *Galläpfel* bzw. *Galläpfelgerbstoff*, der als „technisches Tannin", sowie als reines Schaum- oder Kristalltannin in den Handel kommt, dienen nicht zum Gerben, wohl aber für eine Anzahl anderer nachfolgend angeführter Zwecke. Die verbreitete Annahme, daß Galläpfelgerbstoff bzw. Tannin überhaupt keine gerberischen Eigenschaften besitzt, ist unrichtig.

Nicht nur die gerberischen und die damit zusammenhängenden, sondern auch andere Eigenschaften der Gerbstoffe finden bei der Gerbstoffgewinnung, der Lederherstellung und für sonstige Zwecke Verwendung:

Von der Eigenschaft der Gerbstoffe, bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln dunkler zu werden, macht man beim Färben von lohgarem Leder Gebrauch, indem man das Leder vor dem Färben mit Kaliumbichromatlösung behandelt, wobei durch die damit verbundene Dunkelfärbung des Leders der mit dem eigentlichen Farbstoff hervorgebrachte Farbton dunkler und voller wird. Ein gebräuchliches Verfahren zum Bleichen von Leder, wobei man sich der die Farbe des Gerbstoffes aufhellenden Wirkung der Säuren bedient, besteht darin, daß man das Leder mit einer Säurelösung behandelt und die Säure dann gut auswäscht. — Bei der Herstellung von Gerbstoffauszügen benutzt man vielfach Alkalisulfit oder -bisulfit, weil diese Salze (gegebenenfalls unter Verwendung von Druck) die Eigenschaft

besitzen, den schwerlöslichen Gerbstoff in Lösung zu bringen und dadurch die Herstellung leicht und vollständig löslicher Gerbstoffauszüge gestatten. Mit der Sulfitbehandlung ist die weitere günstige technische Wirkung verbunden, daß die Farbe des Auszuges aufgehellt wird. Die Eigenschaft der Gerbstoffe, mit Eisen dunkel gefärbte Verbindungen von gerbsaurem Eisen zu bilden, findet bei der Tintenherstellung, beim Schwärzen und Färben des lohgaren Leders technische Verwendung. Beim Schwärzen wird das Leder mit eisenhaltigen Flüssigkeiten (Eisenschwärze) oder Lösungen von Eisenverbindungen behandelt, wobei es sich graublau bis schwarz färbt. Bei gefärbten Ledern wird auf diese Weise vor dem Färben ein graublauer Farbton erzeugt (Grundieren), der als Grundlage für den eigentlichen Farbstoff dient und eine Ersparnis an Farbstoff ermöglicht. Auch beim Beizen zum Färben von Leder und Textilien spielt die Bildung von unlöslichen gerbsauren Metallverbindungen eine Rolle. — Von der Fällbarkeit der Gerbstoffe durch Schwermetallsalze, insbesondere Bleiazetat, sowie durch organische Stoffe, insbesondere Eiweißstoffe und Blut, wird beim Klären von Gerbstoffauszügen und Gerbbrühen Gebrauch gemacht. Dabei muß jedoch sehr vorsichtig verfahren werden, da bei Verwendung eines zu großen Überschusses wesentliche Gerbstoffmengen mit niedergerissen werden, wodurch Gerbstoffverluste entstehen. (Siehe auch die bei den Gerbstoffauszügen angegebenen patentierten Verfahren zum Klären, Entfärben usw.)

Andere Verwendungsarten der Gerbstoffe[77]: Außer zum Gerben finden pflanzliche Gerbstoffe Verwendung: Als Beizmittel beim Färben von Leder (Sumach, Gambier, Katechu), von Gespinsten und Geweben (Tannin), zum Imprägnieren von Garn (Fischernetze) sowie der bei der Kunstlederherstellung verwendeten tierischen und pflanzlichen Stoffe, zur Herstellung von Tinte (Galläpfel, Myrobalanen, Dividivi), von Pyrogallol (aus Tannin), in Verbindung mit gerbstoffällenden Stoffen z. B. Gelatine zum Klären von Flüssigkeiten (z. B. Tannin beim „Schönen" des Weines), zur Herstellung von Lösungen für photographische Zwecke, in der Medizin (namentlich Tannin) als Mittel gegen Blutungen, Magen- und Darmbeschwerden, Vergiftungen mit Alkaloiden, Metallsalzen, zur Herstellung von Heilmitteln, besonders in Form der Verbindungen des Tannins mit Eiweißstoffen (z B. „Tannalbinum"), Metallsalzen (z. B. „Airol"), Formaldehyd (z. B. „Tannoform"), schließlich für verschiedene analytische Zwecke. Ferner sollen Gerbstoffe (Tannin) die Entwicklung von Hausschwamm, sowie (Katechu) die Bildung von Kesselstein verhüten.

Verfälschungen und Verunreinigungen der Gerbemittel und Gerbstoffauszüge: Sumach wird häufig mit Stengelteilen, sowie mit gemahlenen Blättern von Pistacia Lentiscus (Zypressensumach) und Tamarix africana, sowie mit Sand, Valonea und Trillo, namentlich letzterer durch Zusatz von geringwertiger Valoneaware oder von Zweigen, Blättern und Eicheln, Trillo auch mit Sand verfälscht. Derartige Zusätze drücken den Gerbstoffgehalt herab und üben auch einen ungünstigen Einfluß auf die Farbe des Leders aus. Die gemahlenen Gerbemittel z. B. Sumach enthalten häufig Eisenteilchen von der Mühle, die, wie auch beigemengter eisenhaltiger Sand, zu einer Dunkelfärbung der Brühen und zu schwarzen Flecken auf dem Leder Veranlassung geben.

Die pflanzlichen Verfälschungen können beim Sumach durch mikroskopische Prüfung, bei Valonea und Trillo häufig schon bei der Durchmusterung mit bloßem Auge erkannt. Eisen und Sand können auf chemischem Wege nachgewiesen werden[78].

Von den Gerbstoffauszügen werden die höherwertigen, namentlich Quebrachoauszüge, Eichenholzauszüge zuweilen mit Myrobalanenauszug, Kastanienauszug, die billiger sind, sowie mit Zellstoffauszug (Sulfitzelluloseextrakt) verfälscht. Letztere, die aus den Abfallaugen der Zellstoffabrikation hergestellt werden (DRP 75351, 132224, 183415, 194872, 195643, 203648, 207776, 211348, 254866, 280330, 281484), und unter verschiedenen Phantasienamen, häufig auch als Fichtenauszüge, Fichtenholzauszüge in den Handel kommen, enthalten keinen pflanzlichen Gerbstoff. Derartige Erzeugnisse können durch die Reaktion von Procter-Hirst mit Anilin und Salzsäure nachgewiesen werden[79]. Ferner kommen Auszüge, namentlich Kastanienauszüge, vor, die einen Zusatz von Zucker, Melasse oder von Bittersalz erhalten haben. Diese Stoffe gelangen bei der Gerbung mit in das Leder und dienen zu dessen Gewichtserhöhung (Beschwerung). Da jegliche Beschwerung des Leders verboten ist, so ist die Verwendung derartiger Gerbstoffauszüge zu vermeiden.

Die Verfälschung der Gerbstoffauszüge mit fremden Auszügen kann meist durch die chemische Untersuchung nachgewiesen werden[80]. Zur Bestimmung des Zuckers in Gerbstoffauszügen und sonstigen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten wird ein von v. Schröder[81]) angegebenes Verfahren angewendet. Die Bestimmung der Mag-

nesia kann in der Asche des Auszuges in der üblichen Weise erfolgen.

Andere gerbend wirkende bzw. gerberisch verwendete Stoffe: Außer den pflanzlichen Gerbstoffen besitzen noch ein ganze Reihe anderer Stoffe gerbende Eigenschaften. Man verwendet in der Sämischgerberei[82]) gewisse hierfür geeignete Trane; insbesondere Dorschlebertran, in der Chromgerberei[83]) Chromverbindungen und zwar beim „Einbadverfahren" Chromoxydverbindungen (Chromalaun, Chromchlorid) in Form von selbst hergestellten die Chromverbindungen in basischer Form enthaltenden Lösungen oder der unter verschiedener Bezeichnung (z. B. Chrombeize, Chromalin, Corin, Tannolin) im Handel befindlichen „Chromextrakte", beim „Zweibadverfahren" mit Salzsäure versetzte Alkalibichromatlösung, deren Chromsäure in der mit dieser Lösung durchtränkten Haut durch Reduktionsmittel, meist Thiosulfat in Verbindung mit Mineralsäure, in eine Chromoxydverbindung umgewandelt wird, in der Weißgerberei[84]) und Glacégerberei[85]) Tonerdeverbindungen (Kalialaun, Aluminiumsulfat) und zwar zusammen mit Kochsalzbei der Weißgerberei und zusammen mit Kochsalz, Mehl und Eigelb bei der Glacégerberei. Die Gerbung mit den billigen Eisensalzen, die früher keine praktischen Erfolge ergeben hatte, ist neuerdings auchin Aufnahme gekommen (DRP 39758, 70226, 25532—0255325, 256350, 265914, Schweizer Patente 74848, 74849)[86]). Die Chromgerbung und die Alaungerbung werden vielfach vereinigt. Erstere wird außerdem oft mit der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen verbunden[87]). Ferner finden in neuerer Zeit auch künstliche organische Stoffe wie Formaldehyd (DRP 111408, 112183, 272678), Chinon (DRP Nr. 206957)[88]), sowie in jüngster Zeit „synthetische" Gerbstoffe, die zuerst von E. Stiasny[89]) hergestellt und „Syntane" genannt wurden, gerberische Verwendung. Von den synthetischen Gerbstoffen haben mehrere Erzeugnisse der Badischen Anilin- und Sodafabrik, das Neradol D, das durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure bzw. mit Phenolsulfosäure (DRP Nr. 262558) und das Neradol ND, das durch Behandlung von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd oder durch Sulfurierung der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Naphthalin hergestellt wird (DRP Nr. 292531) und das Ordoval G eine bedeutende Verwendung in der Lederindustrie gefunden. Diese Erzeugnisse haben eine mehr oder weniger dickflüssige Beschaffenheit, ähnlich den Gerbstoffauszügen, enthalten etwa 30 % wirksamen Gerbstoff, geben mit Wasser vollkommen klare, sehr helle kolloidale Lösungen, die durch Gelatine gefällt werden, und besitzen ausgesprochen gerberische Eigenschaften. Sie werden meist zusammen mit pflanzlichen Gerbstoffen verwendet, wobei sie die Gerbung beschleunigen, für sich allein nur ausnahmsweise zur Herstellung schwacher Leder z. B. Kalb-, Schaf- und Ziegenleder, die eine sehr helle, fast weiße Farbe zeigen. Die Neradolerzeugnisse haben ferner bleichende Wirkung und dienen daher zur Aufhellung der Farbe dunkler lohgarer Leder und besitzen ferner die Eigenschaft, die unlöslichen Bestandteile pflanzlicher Gerbstoffe in Lösung zu bringen, wobei deren Gerbstoff besser ausgenutzt wird[90]). Neradol D und Neradol ND können nach verschiedenen Verfahren nachgewiesen werden[91]). Künstliche Verbindungen mit gerbstoffartigen Eigenschaften werden ferner z. B. aus Formaldehyd und Oxy- bzw. Aminonaphthalinsulfosäuren (DRP Nr. 293041, 293042, 293640, 293693, 293866 der Deutsch-Kolonialen Gerb- und Farbstoff-Gesellschaft m b H., Karlsruhe), aus Formaldehyd, Phenolkondensationsprodukten und Sulfiten (DRP Nr. 265855, 265915 von Röhm und Haas), ohne Anwendung von Formaldehyd durch Erhitzen von Phenolsulfosäure mit oder ohne Anwendung von Kondensationsmitteln (DRP Nr. 260379, 265415, 266124 der Badischen Anilin- und Sodafabrik) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtholpech von der β-Naphtholfabrikation (DRP Nr. 304859 der Badischen Anilin- und Sodafabrik), sowie nach einer ganzen Anzahl weiterer in neuerer Zeit patentierter Verfahren (DRP 291457, 297187, 297188; Österreichische Patente 69375—69377) gewonnen[92]).

Von weiteren Stoffen haben die Zellstoffauszüge eine in neuerer Zeit ziemlich ausgedehnte Anwendung bei der Lederherstellung gefunden.

Die bei der Sämischgerbung verwendeten Trane, die Chromverbindungen, die Tonerdeverbindungen sowie die bei der Weiß- und Glacégerbung verwendeten Hilfsstoffe und die künstlichen Gerbstoffe unterscheiden sich in ihrer gerberischen Wirksamkeit und den Eigenschaften, die sie dem Leder verleihen, mehr oder weniger stark und in verschiedener Weise, namentlich aber insofern von den pflanzlichen Gerbstoffen, als sie in wesentlich geringerer Menge von der Haut aufgenommen werden und dem Leder nicht in dem Maße Gewicht bzw. Fülle zu geben vermögen, wie die pflanzlichen Gerbstoffe. Andererseits können bei ihrer Verwendung

Leder erhalten werden, die für bestimmte Zwecke besonders vorteilhafte Eigenschaften zeigen. So ergibt die Chromgerbung, die eine große Bedeutung, namentlich auch für die Herstellung von Schuhoberleder erlangt hat, ein zähes, gegen äußere Einflüsse auch bei erhöhter Temperatur besonders widerstandsfähiges Leder, das sich daher auch für technische Leder, selbst wenn diese höheren Hitzegraden ausgesetzt sind, besonders eignet. Die mit der Glacé- und Sämischgerbung erzeugten Leder zeichnen sich durch besondere Weichheit, Glacéleder auch durch Dehnbarkeit (Zügigkeit) aus. Das alaungare Leder zeigt dagegen nur wenig günstige Eigenschaften, namentlich eine große Unbeständigkeit gegenüber Wasser, so daß es nur eine geringe Anwendungsfähigkeit besitzt. Die bei vereinigter Gerbung mit Chrom- oder Tonerdeverbindungen für sich und zusammen mit pflanzlichen Gerbstoffen erhaltenen Leder nehmen mit Bezug auf ihre Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen den bei ausschließlicher Verwendung einer der genannten Arten von gerbenden Stoffen sich ergebenden Lederarten ein und zeigen je nachdem die pflanzlichen Gerbstoffe oder die gerbenden Mineralstoffe überwiegend verwendet wurden, mehr die Eigenschaften des lohgaren oder des chrom- bzw. alaungaren Leders. Formaldehyd gibt unter geeigneten Bedingungen für sich dem weißgaren oder sämischgaren Leder ähnliche Eigenschaften und wird neuerdings auch in Verbindung mit anderen Gerbverfahren z. B. der pflanzlichen Gerbung[93]) und der Glacégerbung[94]) benutzt.

Die Zellstoffauszüge verhalten sich je nach der Marke mit Beziehung auf ihre lederbildenden Eigenschaften verschieden, besitzen jedoch in jedem Falle wesentlich geringere gerberische Eigenschaften, als die pflanzlichen Gerbstoffe und können letztere daher auch nicht ersetzen. Sie sind dagegen als Füllmittel nach der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen und anderen gerbend wirkenden Stoffen geeignet und finden auch in der Hauptsache in dieser Weise Verwendung[95]).

Statistisches über Gerbstofferzeugung[96]): Über die Welterzeugung und die Erzeugung des Auslandes an pflanzlichen Gerbstoffen liegen genügende Angaben nicht vor. Die jährliche Erzeugung Deutschlands beträgt für die Eichenrinde etwa 900000 dz, für die Fichtenrinde etwa 450000 dz, was bei Zugrundelegung des durchschnittlichen Gerbstoffgehaltes dieser Gerbemittel einer Gerbstoffmenge von rund 140000 dz entspricht.

Eine beträchtliche und stets wachsende Gerbstoffmenge wird alljährlich nach Deutschland eingeführt.

Es betrug in auf 1000 dz (1 dz = 100 kg) abgerundeten Zahlen:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhrüberschuß
1873	1 002 000	74 000	928 000
1877	1 148 000	117 000	1 031 000
1881	831 000	66 000	766 000
1885	967 000	54 000	913 000
1889	1 594 000	73 000	1 521 000
1893	1 789 000	107 000	1 682 000
1897	2 443 000	220 000	2 223 000
1901	2 962 000	334 000	2 628 000
1905	2 995 000	434 000	2 561 000
1909	2 911 000	330 000	2 581 000
1913	3 184 000	342 000	2 842 000

Im Jahre 1913 betrug die Menge (in auf 1000 dz abgerundeten Zahlen) und der Wert der Ein- und Ausfuhr:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in dz	Wert in 1000 M.	Menge in dz	Wert in 1000 M.
Eichenrinde	320000	2724	7000	56
Fichtenrinde	274000	1780	7000	41
Mimosen-, Mangroven und Malletrinde	433000	6717	36000	572
Quebrachoholz	1171000	10305	62000	607
Dividivi	63000	1271		
Valonea und Knoppern	172000	3521		
Myrobalanen	117000	1583	12000	469
Sumach	24000	429		
Gambier und Katechu	36000	1814		
Eichen-, Kastanienholzauszug	357000	7911	1000	42
Quebrachoholzauszug	173000	5150	201000	4724
Andere Gerbstoffauszüge	20000	538	16000	591

Der wichtigste deutsche Einfuhrhafen und Stapelplatz für pflanzliche Gerbstoffe ist Hamburg. Von den 1913 eingeführten Mengen kamen bei der Eichenrinde 199000 dz aus Österreich-Ungarn, der Rest aus Frankreich, Belgien und den Niederlanden, bei der Fichtenrinde 269000 dz aus Österreich-Ungarn, bei der Mimosen-, Mangroven- und Malletrinde 304000 dz aus Britisch-Südafrika, der Rest aus Madagaskar, dem australischen Bunde, Deutsch-Ostafrika, Britisch-Indien, bei Quebrachoholz, das rund 37% der Einfuhr ausmacht und zum größten Teile (1913 rund 700000 dz) lediglich im Wege des Veredelungsverkehrs ins Inland kommt, um in zerkleinertem Zustande oder als Quebrachoauszug wieder ausgeführt zu werden, 1123000 dz aus Argentinien, bei Dividivi 50000 dz aus Venezuela, der Rest aus Columbia, bei Valonea 156000 dz aus der Türkei, der Rest aus Österreich-Ungarn, bei Myrobalanen 117000 dz aus Britisch-Indien, bei Sumach 20000 dz aus Italien, der Rest aus Österreich-Ungarn, bei Katechu und Gambier 21000 t aus Britisch-Indien, der Rest aus Malakka und Niederländisch-Indien, bei Eichenholz- und Kastanienholzauszug 226000 dz aus Frankreich (Kastanienholzauszug), der Rest aus Italien (Kastanienholzauszug) und Österreich-Ungarn (Eichenholzauszug), bei Quebrachoholzauszug 108000 dz aus Argentinien, der Rest in der Hauptsache aus Belgien.

Die Mehreinfuhr von Gerbemitteln im Jahre 1913 von rund 3842000 dz im Werte von rund 36000000 M. würde bei Zugrundelegung des mittleren Gerbstoffgehaltes der einzelnen Gerbemittel einer Einfuhr von rund 660000 dz Gerbstoff oder, auf Eichenrinde berechnet, 6600000 dz Eichenrinde entsprechen. Unter Berücksichtigung der eingeführten Gerbstoffmenge von 140000 dz ergibt sich, daß der jährliche Bedarf der deutschen Lederindustrie an Gerbstoff auf etwa 800000 dz, entsprechend 8000000 dz Eichenrinde anzunehmen ist und daß von dieser Gerbstoffmenge nur etwa $^1/_6$ durch die im Inland gewonnene Eichen- und Fichtenrinde gedeckt wird, während $^5/_6$ in Form der ausländischen, wesentlich gerbstoffreicheren Gerbemittel eingeführt werden. Die ungenügende einheimische Gerbstofferzeugung ist zunächst nicht durch einen Mangel an einheimischen Gerbemitteln bedingt, sondern hat verschiedene andere Ursachen. Zunächst ist der Eichenschälwald der im Jahre 1900 etwa 450000 ha betrug, und damit auch die Eichenrindenausnutzung seit einer Reihe von Jahren immer mehr zurückgegangen, da der Eichenschälwaldbetrieb als unwirtschaftlich betrachtet wurde. Die Fichtenrinde der Fichtenhochwaldungen wird nur zu einem verhältnismäßig geringen Teil ausgenutzt. Bei völliger Ausbeutung der Fichtenrinde könnte deren Erzeugung nach einer Schätzung auf etwa 2,2 Mill. dz gebracht werden, so daß der Einfuhrüberschuß an Fichtenrinde sowie ein Teil der anderen eingeführten Gerbemittel durch die inländische Fichtenrinde gedeckt werden könnte. Es werden jedoch bei der Fichtenrindengewinnung verschiedene Schwierigkeiten geltend gemacht, wobei es sich wohl auch darum handelt, daß die Fichtenrindenerzeugung von den beteiligten Kreisen als nicht genügend gewinnbringend angesehen wird. J. Paeßler hat festgestellt, daß wir auch in den in Süddeutschland vorhandenen beträchtlichen Beständen der Edelkastanie eine sehr ergiebige Gerbstoffquelle besitzen und vorgeschlagen, an Stelle der Eiche in Süddeutschland die Edelkastanie anzupflanzen, die in Form von Holz und Rinde die drei- bis siebenfache Menge an Gerbstoff zu liefern vermag, wie die Eiche.

Die beträchtliche Einfuhr der ausländischen Gerbstoffe hat ihre Ursache in dem erhöhten Gerbstoffbedarf der deutschen Lederindustrie infolge der Zunahme der Bevölkerung und des Lederverbrauchs, bei ungenügender bzw. rückgängiger einheimischer Gerbstofferzeugung, sodann in den oben angeführten Vorzügen der ausländischen Gerbstoffe, die angesichts der neuzeitlichen Entwicklung der Gerberei auch bei gesteigerter inländischer Gerbstofferzeugung nicht völlig entbehrt werden können. Es wäre daher wünschenswert, daß Deutschland sich durch Erzeugung von Gerbstoff in seinen Kolonien, die bisher schon eine, wenn auch geringe Menge von Gerbemitteln und zwar in der Hauptsache Mimosenrinde und Mangrovenrinde ausführten, mit Beziehung auf seinen Gerbstoffbedarf vom Auslande möglichst unabhängig macht. Die Bedingungen für eine günstige Weiterentwicklung der Gerbstofferzeugung sind namentlich in Deutsch-Ostafrika und Kamerun, wo beträchtliche Mangrovenwaldungen vorhanden sind, sowie bereits größere Mimosen- und Mangrovenanpflanzungen bestehen, wahrscheinlich auch für einige andere Gerbstoffpflanzen gegeben. Eine Erschließung weiterer Gerbstoffquellen, insbesondere m Bereiche deutschen Gebietes, ist auch aus dem Grunde wünschenswert, weil das den größten Teil der Einfuhr und des Einfuhrüberschusses an Gerbemitteln ausmachenden Quebrachoholz, da eine Wiederanpflanzung von Quebrachobäumen nct

stattfindet, in absehbarer Zeit wahrscheinlich nicht mehr zur Verfügung stehen und damit auch die Herstellung von Quebrachoauszügen eingestellt werden wird.

Preise der wichtigsten Gerbemittel und der darin enthaltenen Gerbstoffe.

	Auf Grund des Schüttelverfahrens berechneter durchschnittlicher Preis in Mark für						Der auf Grund des Filterverfahrens berechnete Gerbstoffpreis ist höher um etwa
	100 kg Gerbmittel in verwendungsfertigem Zustand			1 kg Gerbstoff			
	1902	1908	1913	1902	1908	1913	
Eichenrinde	10,80	10,00	10,50	1,20	1,25	1,17	10%
Fichtenrinde	5,00	5,00	6,00	0,54	0,56	0,65	18%
Mimosenrinde	20,50	22,00	18,00	0,65	0,70	0,61	4,5%
Mangrovenrinde	14,00	14,00	12,50	0,40	0,40	0,39	4%
Malletrinde	—	—	23,00	—	—	0,60	9,5%
Quebrachoholz	12,00	17,00	14,50	0,52	0,75	0,63	5%
Myrobalanen	18,00	18,00	15,00	0,60	0,60	0,50	12%
Myrobalanen, entkernt	—	—	23,0	—	—	0,51	10%
Dividivi	25,50	25,50	23,00	0,70	0,70	0,63	12%
Valonea	35,00	24,00	25,00	1,30	0,90	0,93	7%
Trillo	—	22,00	21,00	—	0,60	0,57	7,5%
Sumach	26,50	27,00	27,00	1,15	1,18	1,18	8%
Knoppern	16,50	16,50	19,00	0,60	0,60	0,70	8%

Die nach dem Filterverfahren berechneten Preise für den Gerbstoff sind, da nach diesem Verfahren weniger gerbende Stoffe gefunden werden als nach dem Schüttelverfahren (siehe Zusammenstellung 1), wie oben angegeben, höher als nach dem Schüttelverfahren.

Der Preis der einzelnen Gerbemittel und des darin enthaltenen Gerbstoffes ist demnach sehr verschieden. Am billigsten ist der Gerbstoff in der Mangrovenrinde, am teuersten in der Eichenrinde und im Sumach. Auch der Gerbstoff von Valonea gehört zu den teuren, der Gerbstoff von Fichtenrinde, Mimosenrinde, Malletrinde, Quebrachoholz, Myrobalanen, Dividivi, Trillo und Knoppern dagegen zu den billigeren Gerbstoffen. Bei den Gerbstoffauszügen betrugen die ungefähren durchschnittlichen Preise der letzten Jahre vor dem Krieg nach dem Schüttelverfahren berechnet für 100 kg bei Quebrachoauszug flüssig 20 M., Quebrachoauszug fest 40 M., Eichenholzauszug (von 25° Bé) 24 M., Kastanienholzauszug (von 25° Bé) 25 M., Fichtenrindenauszug (von 25° Bé) 21 M. Während des Krieges sind die Preise für die Gerbemittel und Gerbstoffauszüge bzw. Gerbstoffe wesentlich, zum Teil ganz außerordentlich gestiegen, so bis Mitte 1918 für Fichtenrinde um 140 %, Eichenrinde 210 %, Myrobalanen 800 %, Valonea 1000 %, Quebrachoauszug 580 %.

Literatur:

1. Zur Chemie der Gerbstoffe: D. J. Dekker, Die Gerbstoffe (Gebr. Borntrager, Berlin), S. 295—480. M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe (Ferd. Enke, Stuttgart). H. Trimble, The Tannins. Procter-Paeßler, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen (Jul. Springer, Berlin 1901), S. 46—72. M. Nierenstein u. E. Abderhalden, Biochemisches Handwörterbuch (Jul. Springer, Berlin 1912), Bd. VII, S. 1—31. G. Powarnin, Collegium 1912, S. 105. W. Möller, Die pflanzlichen Gerbstoffkolloide, Collegium, Nr. 548 (1915) u. 549—556 (1916). Körner, 10. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen, S. 21—28. E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber. chem. Ges. **45**, 915 (1912); **47**, 2485 (1914).
2. Fischer u. Freudenberg, a. a. O. E. Fischer, Ber. chem. Ges. **46**, 3253 (1913).
3. Siehe auch R. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 193.
4. W. Eitner, Der Gerber 1895, S. 1. J. O. Williams, Collegium 1913, S. 78.
5. W. Hoppenstedt, Collegium 1911, S. 358. F. Neuner, Der Gerber 1910, S. 31.
6. Siehe z. B. M. Nierenstein, Collegium 1906, S. 434.
7. J. Paeßler, Ledertechnische Rundschau 1916, S. 109.
8. Derselbe, Der Gerber 1916, S. 2.
9. Derselbe, Ledertechnische Rundschau 1910, S. 321. J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches (W. Engelmann, Leipzig 1903) Bd. 1, S. 757.
10. Paeßler, Deutsche Gerberztg. 1896,

Nr. 151, 153 u. 155; 1902, Nr. 103 u. 127; 1903, Nr. 124.
11. Derselbe, Deutsche Gerberztg. 1905, Nr. 53, 58, 144 u. 145.
12. Rud. Lütgens, Beiträge zur Kenntnis des Quebrachogebietes, Hamburg 1911, S. 24—29. Wiesner, a. a. O. Bd. 2, S. 964.
13. J. Paeßler, Ledertechnische Rundschau 1916, S. 20.
14. Derselbe, Ledertechnische Rundschau 1916, S. 213.
15. Derselbe, Ledertechnische Rundschau 1917, S. 117. Wiesner, a. a. O. Bd. 2, S. 807.
16. W. Eitner, Der Gerber 1902, S. 307; 1875, S. 5. Wiesner, a. a. O. Bd. 2, S. 857.
17. Wiesner, a. a. O. Bd. 2, S. 840.
18. F. Andreasch, Der Gerber 1898, S. 139. Wiesner, a. a. O. Bd. 2, S. 597.
19. W. Eitner, Der Gerber 1887, S. 77. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 692.
20. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 753.
21. Derselbe, a. a. O. Bd. 1, S. 739.
22. W. Eitner, Der Gerber 1878, S. 85 u. 124. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 740.
23. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 738.
24. Derselbe, a. a. O. Bd. 1, S. 737.
25. Derselbe, a. a. O. Bd. 1, S. 751.
26. Eitner, Der Gerber 1877, S. 25. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 753.
27. Eitner, Der Gerber 1879, S. 186. Oettinger, Neuere Gerbemittel (Fr. Deuticke, Leipzig u. Berlin), S. 51.
28. Paeßler, Deutsche Gerberztg. 1905, Nr. 135, 136, 139.
29. Derselbe, Deutsche Gerberztg. 1905, Nr. 147, 149, 150.
30. Eitner, Der Gerber 1875, S. 268. Dekker, a. a. O. S. 171.
31. Oettinger, a. a. O. S. 90.
32. Derselbe, a. a. O. S. 74.
33. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 750.
34. Derselbe, a. a. O. Bd. 1, S. 739.
35. Oettinger, a. a. O. S. 79.
36. Eitner, Der Gerber 1879, S. 185.
37. Wiesner, a. a. O. Bd. 2, S. 833.
38. Eitner, Der Gerber 1914, S. 85.
39. Wiesner, a. a. O. Bd. 2, S. 844.
40. Eitner, Der Gerber 1891, S. 109 und 1899, S. 156. Oettinger, a. a. O. S. 21.
41. Paeßler, Jahresbericht der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie 1907, S. 65.
42. Eitner, Der Gerber 1897, S. 184. Oettinger, a. a. O. S. 33.
43. Eitner, Der Gerber 1878, S. 14 und 1880, S. 65.
44. Zur Technologie der Gerbstoffauszüge siehe Dumesny u. J. Noyer, L'Industrie Chimique des Bois. H. Franke, Die pflanzlichen Gerbstoffe (Selbstverlag, Magdeburg). A. Bühler, Die chemische Industrie 1904, S. 478. Junghahn (Quebrachoauszug), Die chemische Industrie 1904, S. 617. J. Wladika, Der Gerber 1909, S. 169. L. Pollak, Collegium 1912, S. 67—72. G. Powarnin, Collegium 1912, S. 105—116. Thuau, Le Cuir, 1908, S. 8.
45. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 451.
46. Paeßler, Deutsche Gerberztg. 1908, Nr. 272—274. Derselbe, Ledertechnische Rundschau 1913, S. 52.
47. Derselbe, Ledertechnische Rundschau 1913, S. 401.
48. Wiesner, a. a. O. Bd. 1, S. 447.
49. Derselbe, a. a. O. Bd. 1, S. 454.
50. G. Grasser, Handb. der Gerbereichemie, Leipzig 1914, S. 3.
51. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1917, S. 186.
52. Paeßler u. Veit, Collegium 1908, S. 295.
53. Procter-Paeßler, a. a. O. S. 140. Grasser, a. a. O. S. 160.
54. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1917, S. 186. Siehe auch Grasser, a. a. O. S. 294—301.
55. Kallab, Collegium 1912, S. 265 u. 287.
56. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 34; 1917, S. 186.
57. Procter-Jettmar, Taschenbuch für Gerberei-Chemiker, S. 51—75 (Th. Steinkopff, Dresden 1914). Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 33. Derselbe, Chemikerztg. 1917, S. 273. Derselbe, Zeitschr. für öffentl. Chemie 1918, Heft 5—8.
58. Siehe auch Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 321.
59. Paeßler, Die Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel und Gerbstoffauszüge (Selbstverlag des Verf., Freiberg in Sachsen 1912). Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1917, S. 185.
60. H. Franke, Die pflanzlichen Gerbstoffe, S. 62.
61. Siehe Dekker, a. a. O. S. 481—547.
62. Paeßler, Die Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel und Gerbstoffauszüge, S. 33.
63. V. Schroeder, Deutsche Gerberztg. 1889, Nr. 70 u. 71. Derselbe, Gerbereichemie (F. A. Günther & Sohn, Akt.-Ges., Berlin 1898), S. 300—340. Siehe auch Paeßler, Die Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel und Gerbstoffauszüge, S. 1. Appelius, Deutsche Gerberztg. 1908, Nr. 296; Derselbe, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 113.
64. H. G. Bennett, Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. 1916, S. 519; Referat Collegium 1917, S. 190.
65. Paeßler, Ledertechnische Rundschau 1912, S. 361.
66. Siehe die unter 18—40 angegebene Literatur. Ferner Dekker, a. a. O. S. 106 bis 260, sowie Jahresberichte der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie für 1899, 1906, 1907, 1910, 1915 und Eitner, Der Gerber 1915, S. 263.
67. Paeßler, Ledertechnische Rundschau 1910, S. 105. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1916, S. 17. L. Manstetten, Die Auslaugung pflanzlicher Gerbemittel, Die Gerbebrühen („Die Lederindustrie", Verlag von F. A. Günther & Sohn, Akt.-Ges., Berlin 1913).
68. Andreasch, Der Gerber 1895, S. 193. Ueber Wirkungen von Mikroorganismen und Fermenten auf Gebebrühen bzw. Gerbstoffe s. a. L. Balderston, Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. 1910, S. 326;

L. A. Groth, Ebendort, S. 269; W. Möller, Collegium 1916, S. 330, 385.
69. Parker u. Procter, J. Soc. Chem. Ind. 1895, S. 635.
70. Eitner, Der Gerber 1895, S. 145; 1907, S. 167. Paeßler, Ledertechnische Rundschau 1910, S. 106. L. Manstetten, a. a. O.
71. Paeßler, Deutsche Gerberztg. 1904, Nr. 60—64.
72. Joul u. Griffith, J. Soc. Chem. Ind. 1901, 426. Edm. Kudlâcěk, Ledertechn. Rundschau 1915, S. 177.
73. Parker, Collegium 1910, S. 174. Parker u. Blockey, Collegium 1912, S. 44.
74. Paeßler, Ledertechnische Rundschau 1910, S. 107. Siehe auch Blockey, The Leather World 1913, S. 548.
75. Paeßler, Deutsche Gerberztg. 1907, Nr. 260—262.
76. Derselbe, Deutsche Gerberztg. 1897, Nr. 35 u. 37—40. Bergmann-Krahner, Die Unterlederfabrikation. Die Oberlederfabrikation (M. Krayn, Berlin 1904). M. Krönlein, Die Lederfabrikation (Dr. M. Jänecke, Hannover).
77. Siehe z. B. Dekker, a. a. O. S. 559, 560, 579—586.
78. Andreasch, Der Gerber 1898, S. 163. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1917, S. 185. Parker, Collegium 1904, 174; Trotman, J. Soc. Chem. Ind. 1904, S. 1134; Lamb, Ebendort 1905, S. 187.
79. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 43. Appelius, Collegium 1914, S. 597.
80. Siehe die unter 57 angeführte Literatur.
81. Siehe Paeßler, Die Verfahren zur Untersuchung des lohgaren und des chromgaren Leders (Selbstverlag des Verf., Freiberg in Sachsen 1912), S. 22. Ferner Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 202.
82. F. Wiener, Die Weißgerberei, Sämischgerberei und Pergamentfabrikation (A. Hartleben, Wien 1893); Der Gerber 1916, S. 180.
83. J. Jettmar, Handb. der Chromgerbung (Schulze & Co., Leipzig 1913). Eitner, Der Gerber 1906, 241; 1907, 1.
84. F. Wiener, a. a. O. Jettmar, Ledertechnische Rundschau 1914, S. 17.
85. Eitner, Der Gerber 1898, S. 177. Ungenannt, Ledertechnische Rundschau 1910, S. 395.
86. F. Knapp, Die Mineralgerbung mit Metallsalzen (Friedr. Vieweg & Sohn, 1892). Siehe auch Ledertechn. Rundschau 1914, S. 381; Der Gerber 1916, S. 307.
87. Jettmar, Kombinationsgerbungen der Loh-, Weiß- und Sämischgerberei (Jul. Springer, Berlin 1914). Eitner, Der Gerber, 1895, 277; 1896, 1. Jettmar, Ledertechnische Rundschau 1913, S. 353. Nr. 776.
88. Jettmar, Moderne Gerbmethoden (A. Hartleben, Wien 1913), S. 94 bzw. 112.
89. Stiasny, Collegium 1913, S. 142.
90. Paeßler, Ledertechnische Rundschau 1916, S. 1. Siehe auch Eitner, Der Gerber 1913, S. 155. Grasser, Collegium 1913, S. 413—478.
91. Lauffmann, Ledertechnische Rundschau 1917, S. 109. Derselbe, Z. öff. Ch. 1918, Heft 7/8. Möller, Ledertechnische Rundschau 1916, S. 260.
92. Siehe Süvern, Kunststoffe 1917, S. 43. Lauffmann, Ebendort 1916, S. 1.
93. Ungenannt, Lederztg. 1917, S. 103.
94. V. Mikuschka, Der Gerber 1918, S. 45.
95. Paeßler, Jahresbericht der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie 1912, S. 27 u. 1913, S. 27. Eitner, Der Gerber 1913, S. 43.
96. Paeßler, Vorschläge zur Erhöhung der Rindenerzeugung (Die Lederindustrie, Berlin 1915). Derselbe, Ledertechnische Rundschau 1916, 213. Lauffmann, Chemisch-technische Wochenschr. 1917, S. 235.

R. Lauffmann.

German silver s. Silber, Leg. 12.
Gerstenzucker s. Zucker 4.
Geschützbronze s. Legierungen I, a.
Gesteine s. Kristalle, Steine II, C.
Gesteinschromammonnitrat s. Ammoniumnitrat.
Gesteinswestfalit s. ebda.
Getah-Gutta s. Guttapercha.
Gewehrpuver s. Sprengstoffe V, 1.
Gibraltarstein s. Steine I, 19.
Giftgrün s. Farbstoffe I, 51.
Giftmehl s. Arsenige Säure.
Giftweizen s. ebda.
Gilsonit s. Asphalt.
Giltstein s. Steine I, 22; II, J, 6.
Gimpe s. Textilien B, IV, 20.
Ginsterfaser s. Textilien A, II, b, 6; B, III, 7; C, II, 7.
Gips s. Kalziumsulfat; Steine II, B, 4, a; II, J, 3; V, A, 2; Farbstoffe I, 34.
Gipsdielen s. Steine V, A, 2.
Gipsfluat s. Steine V, K.
Gipskunststeine s. Steine II, 2.
Gipsmarmor s. Steine III, 8, F; V, A, 2.
Gipsmörtel s. Steine V, A, 2.
Gipszement s. Steine V, A, 2.
Glacialin s. Borsäure.
Glanzblech s. Zinn.
Glanzkohle s. Brennstoffe 3.
Glanzlack s. Plastische Massen 1.
Glanzpech s. Asphalt.
Glanzschiefer s. Steine II, J, 26.
Glanzstoff s. Textilien A, III, b, 5.

Glas.

Übersicht:

Glas: lat.: vitrum; griech.: hyalos; franz.: verre; engl.: glass.

Glas ist ein amorpher fester, physikalisch homogener Stoff, der beim Abkühlen eines Schmelzflusses entsteht durch stetige Zunahme der Zähigkeit bis zum völligen Erstarren.

Chemische Zusammensetzung: Die bis jetzt technisch verwendeten farblosen oder wenig gefärbten Gläser enthalten in der Hauptsache: SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, ZnO, BaO, PbO; seltener werden verwendet: P_2O_5, L_2O, Sb_2O_3, SrO, TiO_2, ZrO_2. Als Trübungsmittel werden benutzt: Phosphate, Fluoride, Arseniate, Sulfide und Zinnsäure. Als Farbstoffe werden verwertet: Gold, Kupferoxydul, Selen und Selenide, Mangandioxyd (Braunstein), Kadmiumsulfid und die Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden; Uranoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Silber, Kupferoxyd, Chromoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Eisenoxyduloxyd. Entfärbungsmittel sind: Braunstein, Nickeloxydul, Kobaltoxyd, Selen. Als Läuterungsmittel dienen: Arsenik, Natronsalpeter, Kalisalpeter.

Darstellung des Glases: Rohstoffe: Als Satz oder Gemenge bezeichnet man die Mischung der für ein Glas von bestimmter Zusammensetzung berechneten Rohstoffe. Die in den technischen Gläsern vorkommenden Elemente werden in folgender Form in den Glassatz eingeführt:

Silizium als Sand, Quarz, Feuerstein, Kieselgur, Geyserit; für billige Gläser gemischt mit anderen Stoffen in Form von Gesteinen z. B. Kaolin, Feldspäte, Phonolith, Trachyt, Porphyr, Granit und Basalt.

Bor als Borsäure, Borax und Borminealien (Borkalk $CaNaB_5O_9 + 6H_2O$; Colemanit oder Pandermit $Ca_2B_6O_{11} + 5H_2O$).

Phosphor als Phosphorsäure und Bariumphosphat; als Trübungsmittel Kalziumphosphat.

Aluminium als Tonerdehydrat, Kaolin und Feldspat.

Natrium als Glaubersalz, Soda und Salpeter (Läuterungsmittel).

Kalium als Pottasche und Kalisalpeter (Läuterungsmittel).

Lithium als Lithiumkarbonat.

Magnesium als gebrannte Magnesia.

Kalzium als gebrannter Kalk, Kalkspat, Marmor, Kreide, Kalktuff, Kalkstein.

Barium als Schwerspat, Witherit ($BaCO_3$), gefälltes Bariumkarbonat und Barytsalpeter.

Zink als Zinkoxyd.

Blei als Mennige.

Antimon als Antimonoxyd.

Das Schmelzverfahren: Das Schmelzen des Glases wird in großen Tontiegeln, den sog. „Häfen", vorgenommen. Diese werden aus einem Gemisch von rohem und gebranntem Ton, der mit Wasser zu einer steifen plastischen Masse geknetet wird, mit der Hand geformt und langsam getrocknet. Nach dem Weberschen Schamottegießverfahren kann man die Häfen auch gießen, indem das Gemisch von Ton und Wasser durch ganz geringen Zusatz von Alkali soweit verflüssigt wird, daß die breiartige Masse in Gipsformen gegossen werden kann. Der Gips saugt das Wasser teilweise auf, die Masse wird fest und nach einigen Tagen kann die Form entfernt werden. Die trockenen Häfen werden im Vorwärmofen langsam auf Rotglut erhitzt und mit einer fahrbaren Zange in den Schmelzofen gebracht. Die Schmelzöfen sind aus bestem Schamottematerial aufgebaute backofenähnliche Bauten, die mit Gas oder Öl geheizt werden. Um die zur Glasschmelze nötigen hohen Temperaturen (1000—1550°) zu erreichen, wärmt man durch die Abgase das Gas und die nötige Verbrennungsluft vor, ehe man sie zur Verbrennung bringt; dies geschieht entweder nach dem von F. Siemens erfundenen Regenerativsystem mit wechselnder Flammenrichtung oder nach dem seltener angewandten Rekuperativsystem mit gleichbleibender Flamme. Neben diesen Hafenöfen wurden von F. Siemens für Massenfabrikation die sog. „Wannenöfen" eingeführt, bei denen der gesamte Ofenraum als Schmelzgefäß benutzt wird.

Der gut durchgemischte Satz wird in den auf bestimmte Temperatur erhitzten Hafen eingelegt und, nachdem die erste Einlage niedergeschmolzen ist, dies so oft wiederholt, bis der Hafen gefüllt ist. Außer Satz werden auch Glasabfälle zum Nachlegen verwendet. Während dieser ersten Periode des Schmelzprozesses findet in der Hauptsache die chemische Zersetzung und Einwirkung der Gemengeteile aufeinander statt.

Die Einschmelztemperatur liegt je nach der Glasart zwischen 950 und 1500°.

Einschmelztemperatur	Glasart
1000°	Phosphatglas ($3B_2O_3 . 70{,}5\,P_2O_5 . 12\,K_2O . 4MgO . 9Al_2O_3 . 1{,}5\,As_2O_3$)
1100°	Schweres Bleisilikatglas ($20{,}8\,SiO_2 . 79\,PbO . 0{,}2\,As_2O_3$)
1130°	Boratglas ($52{,}5\,B_2O_3 . 1SiO_2 . 1{,}5\,Na_2O . 1{,}5K_2O . 6ZnO\,12BaO . 16PbO . 9Al_2O_3 . 0{,}5\,As_2O_3$)
1320°	Schweres Bar. Borosilikatglas ($14{,}5\,B_2O_3 . 39\,SiO_2 . 41\,BaO . 5\,Al_2O_3 . 0{,}5\,As_2O_3$)

Einschmelztemperatur	Glasart
1370°	Gewöhnliches Flintglas ($45{,}7SiO_2 . 1{,}5Na_2O . 7{,}1K_2O . 45{,}4PbO . 0{,}3As_2O_3$)
1410°	Gewöhnliches Kronglas ($2B_2O_3 . 69{,}2SiO_2 . 8Na_2O . 11K_2O . 4CaO . 3{,}5ZnO . 2PbO . 0{,}3As_2O_3$).

In der nun folgenden zweiten Periode, — „Lauterung", — wird die Temperatur um 50—100° über die Einschmelztemperatur gesteigert, damit das Glas dünnflüssig wird und die Gasblasen aufsteigen und entweichen können, sowie ungelöste Teilchen und Fremdkörper aufsteigen oder sich zu Boden setzen können. Um die Gasblasen leichter zum Entweichen zu bringen, setzt man geringe Mengen Arsenik (bis 1%) zu.

Morphologie: Für spannungsfreie Gläser ist die isotrope Struktur charakteristisch. Über den Aufbau der Glaszusammensetzung macht man sich nach Cobb[1]) die Vorstellung, daß in den Gläsern die analytisch gefundenen Oxyde und deren Verbindungen vorhanden sind.

Nicht jedes an sich gute Glas ist für jede Art der Verarbeitung geeignet, sondern es kann ein für eine Art der Verarbeitung — z. B. Blasen von Zylindern — geeignetes Glas für einen anderen Zweck — z. B. optisches Glas für Linsen — durch Kristallisation beim Kühlen unbrauchbar werden.

Dichte, spezifisches Gewicht: Im allgemeinen haben die Gläser eine geringere Dichte, als die Kristalle gleicher Zusammensetzung. Bei den Silikaten ist bis jetzt nur eine Ausnahme von Stein[2]) festgestellt, das Zinksilikat $ZnSiO_3$:

D kristallisiert = 3,42,
als Glas = 3,86.

Bei Boraten fand Bauer[3]) ein abweichendes Verhalten bei Strontiumborat $Sr(BO_2)_2$:

Chemische

Nr.	Fabrik-Nr.	SiO_2	B_2O_3	ZnO	PbO	MgO	Al_2O_3	As_2O_5
1	O 802	71	14	—	—	—	5	—
2	S 208	20	—	—	80	—	—	—
3	O 658	32,7	31	—	25	—	7	0,3
4	S 205	—	69,1	—	—	—	18	0,2
5		34,5	10,1	7,8	—	—	5	0,5
6		44,2	—	—	47	—	—	0,2
7		70,6	—	12,0	—	—	—	0,4
8		41	—	—	51,7	—	—	0,2
9		—	3	—	—	4,0	10	1,5
10		64,6	2,7	2	—	—	—	0,4
11	V S 1419	67,9	—	5,8	8,1	—	1	0,3
12	290	58,7	—	—	—	—	—	0,3
13	S 206	—	3	—	—	—	8	1,5
14		54,8	—	17	—	—	—	0,2
15		29,3	—	—	67,5	—	—	0,2
16		70,2	12	—	—	3,0	4,5	—
17	165 III	73,8	—	5	—	—	3,5	—
18	59 III	72,0	12	—	—	—	5	—
19	121 III	51,3	14	5	—	—	4,5	0,2
20	16 III	67,3	2	7	—	—	2,5	—

Die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten beträgt bei diesen Gläsern im Durchschnitt 1,5%, die höchste Abweichung zwischen beiden Werten be-

Nr.	Fabrik-Nr.	SiO_2	B_2O_3	ZnO	PbO	MgO	Al_2O_3	As_2O_5
21	172 III	64,4	12,0	—	—	11,0	4,5	—
22	164 III	55,0	—	—	—	—	17,0	—
23	S 201	—	3,0	—	—	4,0	10,0	0,5
24	665	—	41,0	59,0	—	—	—	—
25	S 95	—	3,0	—	—	—	1,5	1,5
26	1442	34,2	10,2	7,8	—	—	5,0	0,7
27	S 120	—	42,8	—	52,0	—	5,0	0,2
28	O 331	45,22	—	—	46,0	—	—	0,2
29	S 163	22,0	—	—	78,0	—	—	—

D kristallisiert = 3,141,
als Glas = 3,254;

und bei Kalziumborat $Ca(BO_2)_2$
D kristallisiert = 2,696,
als Glas = 2,771.

Beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand erfahren die Silikate eine Volumvermehrung, also eine Verminderung des spez. Gew. von 3—10%[4])[5]).

Beziehungen zwischen spez. Gew. und Zusammensetzung eines Glases wurden zuerst von Winkelmann und Schott[6]) festgestellt. In einem Glase von bestimmter Zusammensetzung seien die einzelnen Oxyde mit den Prozentsätzen $a_1, a_2, a_3 \ldots$ vertreten, so daß $a_1 + a_2 + a_3 \ldots = 100$ ist. $z_1, z_2, z_3 \ldots$ seien den Oxyden a_1, a_2, a_3 eigentümliche Konstanten und D das spez. Gew. des Glases; es ergibt sich dann

$$D = \frac{100}{\frac{a_1}{z_1} + \frac{a_2}{z_2} + \frac{a_3}{z_3} \ldots\ldots}$$

Für die Konstanten $z_1, z_2 \ldots$ ergaben sich folgende Werte:

	z	s		z	s
PbO	9,6	9,32	CaO	3,3	3,15
BaO	7,0	5,0	K_2O	2,8	2,66
ZnO	5,9	5,65	Na_2O	2,6	–
Al_2O_3	4,1	3,85	P_2O_5	2,55	2,38
As_2O_5	4,1	4,09	SiO_2	2,3	2,17
MgO	3,8	3,4	B_2O_3	1,9	1,46

Vergleicht man die Werte für die Konstanten z mit den spez. Gew. s der Oxyde, so findet man, daß letztere alle kleiner sind; man würde also wenn man statt der z-Werte die s-Werte zur Berechnung des spez. Gew. eines Glases benutzen würde einen zu kleinen Wert finden, d. h. durch die Vereinigung der Bestandteile zu einem Glase tritt eine Volumverminderung ein. Mit Hilfe der z-Werte wurden nach obiger Gleichung die spez. Gew. folgender Jenaer Gläser berechnet:

Zusammensetzung						Spez. Gewicht		
BaO	Na_2O	K_2O	CaO	P_2O_5	Mn_2O_3	beob.	berechn.	beob. — ber. in %
—	10	—	—	—	—	2,370	2,31	+ 2,6
—	—	—	—	—	—	5,944	5,87	+ 1,2
—	1	3	—	—	—	2,758	2,75	+ 0,3
4,7	8	—	—	—	—	2,243	2,26	— 0,8
42,0	—	—	—	—	—	3,532	3,45	+ 2,3
—	0,5	8	—	—	0,1	3,578	3,66	— 2,3
—	17	—	—	—	—	2,572	2,54	+ 1,3
—	—	7	—	—	0,1	3,879	3,88	± 0,0
—	—	12	—	69,5	—	2,588	2,52	+ 2,6
10,2	5	15	—	—	0,1	2,580	2,57	+ 0,4
—	16,8	—	—	—	0,1	2,629	2,62	+ 0,3
—	—	33	8	—	—	2,518	2,51	+ 0,3
28	—	—	—	59,5	—	3,070	3,19	— 4,0
—	—	28	—	—	—	2,668	2,75	— 3,0
—	—	3	—	—	—	4,731	4,78	— 1,0
—	10,3	—	—	—	—	2,378	2,34	+ 1,6
—	10,5	—	7	—	0,2	2,479	2,50	— 1,2
—	11	—	—	—	—	2,370	2,32	+ 2,2
25	—	—	—	—	—	2,848	2,83	+ 0,7
—	14	—	7	—	0,2	2,585	2,52	+ 2,5

trägt 4%. Auch für andere Gläser, als diese, aus denen die Werte für z abgeleitet sind, behalten sie ihre Gültigkeit, wie sich z. B. aus folgender Tabelle ergibt ([6] S. 153).

					Spezifisches Gewicht		
BaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Mn_2O_3	beob.	berechn.	beob. — ber. in %
—	8,0	—	—	0,1	2,424	2,42	+ 0,2
—	14,0	14,0	—	—	2,480	2,60	— 4,8
—	—	12,0	70,5	—	2,588	2,69	— 3,9
—	—	—	—	—	3,527	3,17	+ 10,1
38	—	—	56,0	—	3,238	3,37	— 4,1
42,1	—	—	—	—	3,532	3,47	— 1,8
—	—	—	—	—	3,691	3,42	+ 7,3
—	1,0	7,5	—	0,08	3,578	3,63	— 1,5
—	—	—	—	—	5,831	5,65	+ 3,1

Auch hier sind die Abweichungen mit Ausnahme von zwei Gläsern von annähernd der gleichen Größe.

Später hat Tillotson[7]) die Dichte von Kalzium- und Magnesiummetasilikat, Lithiumbarium- und Lithiumkalziumsilikaten und Feldspäten mit Hilfe dieser z-Werte berechnet. Die gegenüber den beobachteten Werten gefundenen Abweichungen wurden durch Neuberechnung folgender Konstanten korrigiert:

	Tillotson	Winkelmann
CaO	4,1	3,3
MgO	4,0	3,8
Al_2O_3	2,75	4,1
Li_2O	3,7	—

Je mehr die Gläser in ihrer Zusammensetzung von denen abweichen, aus denen die z-Werte berechnet sind, um so größer sind auch die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten für das spez. Gew., weil zwischen dem spez. Gew. und den Gewichtsprozenten der Oxyde eines Glases keine additiven Beziehungen bestehen. Das spez. Gew. der Gläser bezogen auf Wasser von 4° C liegt zwischen 2,2 und 6,33.

Wertheim und Chevandier[230]) sind wohl die ersten, die fanden, daß das spez. Gew. eines Glases beim Kühlen zunimmt. Auch Riche[231]) bestätigte dies für Kristall-, Flint- und Kronglas.

Schott[45])[228]) weist ebenfalls darauf hin, daß gespanntes Glas ein kleineres spez. Gew. hat als spannungsfreies. Berndt[204]) fand für das Sendlinger Glas 516/640 die Dichte gespannt 2,5164, gekühlt 2,5356, also durch die Kühlung eine Zunahme der Dichte um etwa 0,02; es hat daher keinen Zweck außer bei gut gekühlten Gläsern die Dichte auf mehr als 2 Dezimalen anzugeben.

Folgende Zusammenstellung enthält die spez. Gew. der wichtigsten Jenaer Gläser:

a) Optische Gläser.

Typus	Spez. Gewicht	Typus	Spez. Gewicht
*S	204 = 2,2	S	389 = 2,83
*V S	458 = 2,205	O	726 = 2,87
*S	185 = 2,238	F	4930 = 2,92
*S	196 = 2,243	O	378 = 2,93
O	7185 = 2,27	*O	161 = 2,97
O	6500 = 2,31	O	6296 = 2,98
O	802 = 2,38	*V S	428 = 3,0
F	2745 = 2,38	O	846 = 3,01
U V	3199 = 2,41	O	7821 = 3,01
O	4817 = 2,43	O	6241 = 3,01
O	2188 = 2,46	O	522 = 3,03

Typus	Spez. Gewicht	Typus	Spez. Gewicht
O	57 = 2,46	O	7336 = 3,11
F	7822 = 2,46	O	463 = 3,11
F	7839 = 2,46	O	543 = 3,11
O	144 = 2,47	O	602 = 3,12
O	6781 = 2,48	O	376 = 3,12
O	599 = 2,48	O	575 = 3,15
O	60 = 2,49	S	336 = 3,15
F	3815 = 2,49	O	583 = 3,16
*O	40 = 2,49	O	154 = 3,16
O	6367 = 2,50	*S	4 = 3,17
*O	714 = 2,5	O	527 = 3,19
F	3873 = 2,50	O	211 = 3,21
*O	374 = 2,5	O	340 = 3,21
O	567 = 2,51	O	276 = 3,22
F	3654 = 2,52	O	569 = 3,22
O	138 = 2,53	O	722 = 3,26
O	3832 = 2,54	O	184 = 3,28
O	6223 = 2,54	O	578 = 3,29
O	2118 = 2,54	*O	4542 = 3,29
O	203 = 2,54	*O	578 = 3,29
O	2164 = 2,54	O	2122 = 3,32
F	4313 = 2,54	O	7550 = 3,38
F	4351 = 2,54	O	318 = 3,48
F	4937 = 2,54	O	1266 = 3,50
O	114 = 2,55	O	3712 = 3,52
F	3653 = 2,55	O	2071 = 3,54
O	3439 = 2,56	O	1209 = 3,55
O	3848 = 2,57	O	1615 = 3,55
O	6634 = 2,57	O	2015 = 3,55
F	3728 = 2,57	O	3961 = 3,58
*O	709 = 2,572	O	5878 = 3,58
*O	225 = 2,588	O	118 = 3,58
*S	219 = 2,588	O	2994 = 3,60
O	546 = 2,59	O	167 = 3,60
O	3551 = 2,59	O	6131 = 3,60
S	367 = 2,59	O	103 = 3,63
O	337 = 2,60	O	4679 = 3,64
O	608 = 2,60	O	5970 = 3,65
O	3390 = 2,62	O	5799 = 3,65
O	3453 = 2,63	*S	15 = 3,66
O	4125 = 2,65	O	748 = 3,67
O	3376 = 2,66	O	93 = 3,68
O	3338 = 2,68	O	919 = 3,73
O	381 = 2,70	O	335 = 3,77
S	356 = 2,72	O	102 = 3,87
O	227 = 2,73	O	3269 = 3,95
O	15 = 2,74	O	192 = 4,10
U V	3248 = 2,75	O	41 = 4,49
F	4512 = 2,75	O	113 = 4,64
F	3757 = 2,75	O	165 = 4,78
O	3512 = 2,76	O	198 = 4,99
O	152 = 2,76	S	386 = 6,01
O	4527 = 2,79	*S	57 = 6,33

(Die mit * versehenen Werte nach g), die übrigen nach [10]).)

b) Röhrengläser.

		D
Verbind.-Gl.	1	2,123
,,	2	2,174
,,	3	2,229
,,	4	2,239
Wolframeinschmelzglas		2,244
Verbind.-Gl.	5	2,252
,,	6	2,270

			D
1640	III	Verbind.-Gl. 7	2,302
1639	III	,, 8	2,312
1638	III	,, 9	2,338
1620	III	,, 10	2,369
1016	III	U. V.	2,380
59	III	Therm.-Glas	2,394
1622	III	Verbind.-Gl. 11	2,394
1623	III	,, 12	2,408
1479	III	Durobax (f. Wasserstände)	2,415
1624	III	Verbind.-Gl. 13	2,417
397	III	Platin inschmelzglas	2,428
1495	III	Fiolax braun	2,434
1144	III	59 III-Emaille	2,436
1483	III	Fiolax weiß	2,437
1621	III	Verbind.-Gl. 15	2,448
1965	III	Felsengl. (f. Wasserstände)	2,481
1625	III	Verbind.-Gl. 16	2,481
		Molybdäneinschmelzglas	2,484
1626	III	Verbind.-Gl. 17	2,486
1627	III	,, 18	2,495
1636	III	,, 26	2,503
1629	III	,, 19	2,505
1635	III	,, 25	2,508
1631	III	,, 21	2,509
1632	III	,, 22	2,509
1630	III	,, 20	2,511
753	III	Verbundaußenglas	2,512
1633	III	Verbind.-Gl. 23	2,516
1634	III	,, 24	2,527
1493	III	Schwarze Schutzmarke für Fiolax	2,546
1003	III	Verbrennungsglas	2,547
1565	III	Supremaxgl. (schwer schmelzbar)	2,550
16	III	Normalglas	2,558
1355	III	Schutzmarke für Durax	2,580
1004	III	Durax (für Wasserstände)	2,581
1537	III	Rote Schutzmarke f. Durobax	2,704
1380	III	16 III-Emaille	3,010
1312	III	Rote Schutzmarke f. Normalglas	3,372

c) Gerätegläser.

			D
2877	III		2,388
1447	III		2,484
1823	III		2,600
2138	III	U. V. Ger. Gl.	2,613

d) Zilindergläser.

			D
1568	III	Suprax	2,244
1988	III	Milchglas	2,375
1918	III	,,	2,386
1917	III	Grubenzil-Glas	2,415
2366	III	Zil.-Glas	2,499

e) Gläser für elektrische Zwecke.

	D
Senderglas	2,678
Minosglas	3,459

Thermische Ausdehnung: Zur Bestimmung der Ausdehnung von Gläsern lassen sich folgende Methoden anwenden:

1. Die Fizeau-Abbesche Methode: Sie beruht auf der Verschiebung, welche Interferenzstreifen in dünnen Blättchen durch Änderung der Dicke infolge von Ausdehnung erfahren. (Näheres z. B. in Winkelmanns Handbuch der Physik.)

2. Methode von Holborn und Day: Der in einem besonders konstruierten Ofen liegende Stab trägt an beiden Enden eine Strichmarke. Die Verschiebung dieser Marken werden mit 2 Mikroskopen gemessen. (Näheres [8]), S. 167.)

3. Methode von Henning: In einem an einem Ende geschlossenen Rohr von bekannter Ausdehnung ruht zwischen zwei Stäben aus demselben Material der zu untersuchende Stab. Das Rohr und der am offenen Teil des Rohres liegende Stab tragen je eine Skala, deren Verschiebungen gegeneinander gemessen werden. (Näheres [8]), S. 167.)

4. Methode von Lavoisier und Laplace mit Poggendorffscher Spiegelablesung: Die Ausdehnung wird auf einen Hebel, der einen Spiegel trägt, übertragen. Aus der Drehung des Spiegels läßt sich die Ausdehnung berechnen (Näheres [12]), S. 44, u. [21]).)

5. Methode von Glatzel-Fuess: Die Ausdehnung wird direkt gemessen durch Übertragung der Verlängerung auf einen sehr empfindlichen Fühlhebel. (Näheres [12]), III. Bd. S. 46.)

6. Methode von Dulong und Petit: Ein mit Quecksilber gefüllter Ballon aus dem zu untersuchenden Glas wird bei bestimmter Temperatur gewogen. Dann erwärmt man ihn, wobei Quecksilber ausfließt und wägt wieder. Aus der Differenz beider Wägungen läßt sich die Ausdehnung berechnen. (Näheres [9]), S. 173.)

Die fünf ersten Methoden ergeben den linearen Ausdehnungskoeffizienten, woraus sich durch Multiplikation mit 3 der kubische Ausdehnungskoeffizient berechnen läßt. Die sechste Methode ergibt direkt den kubischen Ausdehnungskoeffizienten.

Die erste Zusammenstellung, welche die mittlere Ausdehnung der Gläser in Beziehung zur Zusammensetzung bringt, ist von Regnault[13]) ausgeführt worden; sie erstreckt sich auf folgende 11 Gläser:

	Schwed. Glas Nr. 11	Kristallglas (Choisy le Roi). Nr. 1*)	Nr. 4*)	Nr. 3*)	Nr. 2*)
	Aus einer sehr schwer schmelzbaren Röhre	Aus einer Röhre von 14 mm innerem Durchmesser	Aus einem kleinen Ballon von 50 mm äußerem Durchmesser und 3—4 mm Wandstärke	Aus einem Kapillarrohre in zilindrischer Form geblasen, viele Male im Feuer gewesen	Aus einem Kapillarrohre in sphärischer Form geblasen
SiO_2	71,37	54,16	53,33	54,39	53,83
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,33	0,52	0,48	0,95	0,97
CaO	9,36	0,36	0,40	0,69	0,78
K_2O	17,23	9,23	9,16	7,80	7,98
Na_2O	1,79	0,90	0,95	2,40	2,54
PbO		34,62	35,38	33,70	34,08
$3\alpha 10^7$	249,2	214,4	227	232,8	244,2

*) Trotz gleicher Herkunft und ziemlich gleicher Zusammensetzung größere Abweichungen im Wert 3α infolge von Spannung, s. S. 28.

Eingehend hat zuerst Schott[13]) den Einfluß der verschiedenen Elemente auf die Ausdehnung an folgenden Gläsern studiert:

Chemische Zusammen

	Fabrik-Nr.	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO
	665	—	41,0		—	—	—	—	59,0
	121 III	4,5	14,0	51,22	—	—	—	—	5,0
O	658	7,0	31,0	32,75	1,0	3,0	—	—	—
V S	428	12,0	56,0	—	—	—	—	—	—
V S	458	30,0	64,0	—	—	—	—	—	—
	59 III	5,0	12,0	71,95	11,0	—	—	—	—
	59 III	5,0	12,0	71,95	11,0	—	—	—	—
S	205	18,0	—	—	8,0	—	—	—	—
O	118	—	—	47,55	0,5	6,0	—	—	—
O	479	0,5	—	45,15	0,2	7,5	—	—	—
O	154	—	1,5	54,22	3,0	8,0	—	—	—
O	885	—	3,0	48,73	1,0	7,5	—	—	10,3
O	627	—	10,0	—	10,0	9,5	—	—	2,0
O	165	—	—	28,36	—	2,5	—	—	—
	16 III	2,5	2,0	67,3	14,0	—	—	7,0	7,0
	16 III	2,5	2,0	67,3	14,0	—	—	7,0	7,0
O	55	—	2,5	69,0	4,0	16,0	—	8,0	—
S S	206 } 41 }	8,0	3,0	—	—	—	—	—	—
O	527	—	—	51,65	1,5	9,5	—	—	7,0
O	1168	—	—	68,06	16,5	—	—	—	2,0
O	662	—	3,5	68,07	5,0	16,0	—	—	7,0
O	662	—	3,5	68,07	5,0	16,0	—	—	7,0
S	139	10,0	3,0	—	—	12,0	4,0	—	—
S	57	—	—	20,0	—	—	—	—	—
	Weiches Thüringer Glas nicht bestimmt								
O	1022	—	2,5	65,4	5,0	15,0	—	—	2,0
	63 III	—	—	73,1	18,5	—	—	8,0	—
	81 III	1,5	—	64,22	3,0	20,0	—	11,0	—
	73 III	2,0	—	71,5	10,0	13,0	—	3,0	—
	93 III	2,5	—	54,6	6,0	11,5	—	—	—
	90 III	—	—	69,5	—	25,0	—	5,0	—
	82 III	2,5	—	64,1	9,0	15,0	—	9,0	—
	87 III	4,0	—	58,7	10,0	14,0	—	—	8,0
	83 III	4,0	—	42,9	8,0	11,0	—	—	—
	102 III	12,0	—	57,0	26,0		—	—	0,5

	Ordinäres (weißes) Glas		Grünes Glas			
	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 8	Nr. 7	Nr. 9	Nr. 10
	Aus einem Rohre von 12—14 mm innerem Durchm. u. 3—4 mm Wandstärke	Aus einer Röhre ähnlich wie Nr. 5, aber von doppelter Wandstarke	Aus einer Kapillarröhre in Kugelform geblasen	Aus einem kleinen Ballon mit angeschmolzener Kapillare von dems. Glas	Aus einer Kapillare in Kugelform geblasen, die Kugel ist häufig im Feuer gewesen	Aus einer schwerschmelzb. Röhre, wie sie zu orig. Analysen in Paris verwandt werden
SiO_2	70,48	69,75	72,56	70,95	72,31	68,58
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,93	1,92	1,95	4,06	1,14	3,53
CaO	8,75	8,59	7,26	5,74	5,88	14,07
K_2O	2,14	2,60	2,97	5,67	4,18	2,00
Na_2O	17,20	16,30	14,86	10,41	15,29	12,00
PbO				3,16		
$3\alpha 10^7$	271,3	268,6	261,9	243,1	275,8	232,4

setzung

BaO	PbO	As_2O_5	Mn_2O_3		Untersuchtes Temp.-Intervall	Mittlerer kubischer Ausdehnungs-Koeffizient $3\alpha \cdot 10^7$
—	—	—	—	—	10,35—92,88	109,7*
25,0	—	0,2	0,08	—	12,67—89,78	137,5
—	25,0	0,2	0,05	—	7,16—91,8	157*
—	32,0	—	—	—	0—100	161
—	—	—	—	Li_2O 6,0	0—100	168*
—	—	—	0,05	—	0—100	177
—	—	—	0,05	—	0—100	171*
4,7	—	0,2	—	H_3BO_3 69,1	14,4—94,4	202,4*
—	46,7	0,2	0,05	—	0—100	219,3*
—	46,4	0,2	0,05	—	15,7—92,2	236,3*
—	33,0	0,2	0,08	—	12,9—97,6	237,7*
29,0	—	0,4	0,07	—	18,9—93,1	237,9*
—	—	0,2	0,06	—	17,5—94,9	239,3*
—	69,0	0,1	0,04	—	19,8—94,5	241,0*
—	—	—	0,2	—	14,6—92,2	240,6*
—	—	—	0,2	—	0—100	244
—	—	0,4	0,1	—	a) 4,85—18,7	258,3
					b) 18,7—90,5	265,1*
28,0	—	1,5	—	P_2O_5 59,5	20,3—92,2	261,3*
20,0	10,0	0,3	0,05	—	9,95—93,3	270,10
—	13,15	0,2	0,09	—	15,65—94,2	270,9*
—	—	0,4	0,03	—	17,9—97,2	274,8*
—	—	0,4	0,03	—	17,3—95,1	289,5
—	—	0,5	—	P_2O_5 70,5	17,7—92,7	279,2*
—	82,0	0,1	—	—	24,5—84,0	280,4*
					0—100	281,4*
9,6	—	0,4	0,1	—	17,0—95,5	289,4*
—	—	0,3	0,1		0—100	290*
—	—	0,2	0,08		0—100	292
—	—	0,3	0,2		0—100	300
—	25,0	0,2	0,2		0—100	305
—	—	0,3	0,2		0—100	305
—	—	0,2	0,15		0—100	313
—	6,0	0,2	0,1		0—100	324
—	34,0	—	0,1		0—100	328
—	—	—	—	—	17,8—96,5	336,9*

* gekühlt, alle übrigen Gläser sind mehr oder weniger gespannt.

Später haben Schott und Winkelmann an denselben Gläsern die Ausdehnung in ähnlicher Weise wie die spez. Gew. aus der Zusammensetzung errechnet und dabei folgende Formel gefunden:

$3\alpha = a_1, x_1 + a_2, x_2, a_3, x_3$

3α = kubischer Ausdehnungskoeffizient

a_1, a_2, Prozentzahlen der einzelnen Oxyde (s. S. 23).

x_1, x_2 Konstanten der einzelnen Oxyde.

Als Werte für x ergaben sich:

	$x \cdot 10^{-7}$		$x \cdot 10^{-7}$
Na_2O	= 10	As_2O_5	= 2
K_2O	= 8,5	Li_2O	= 2
CaO	= 5	P_2O_5	= 2
Al_2O_3	= 5	ZnO	= 1,8
BaO	= 3	SiO_2	= 0,8
PbO	= 3	MgO	= 0,1
		B_2O_3	= 0,1

Mit Hilfe dieser Werte wurde die Ausdehnung folgender Jenaer Gläser berechnet:

Nr.			Kub. Ausdehnungskoeff. $10^7 = 3\alpha . 10^7$ beob.	ber.	beob. — ber. in %
1.		665	110	110	± 0
2.		121 III	137	149	— 9
3.	O	658	157	175	— 11
4.		428	161	162	— 1
5.		458	168	168	± 0
6.		59 III	177	194	— 10
7.	S	205	202	191	+ 5
8.	O	479	236	244	— 3
9.	O	154	238	241	— 1
10.	O	885	238	220	+ 8
11.	O	627	239	240	± 0
12.	O	165	241	251	— 4
13.		16 III	241	254	— 5
14.	O	55	265	272	— 3
15.	S	206	261	246	+ 6
16.	O	527	270	240	+ 11
17.	O	1168	271	263	+ 3
18.	O	662	275	254	+ 8
19.	S	139	279	295	— 6
20.	S	57	280	256	+ 9
21.		63 III	290	284	+ 2
22.	O	1022	289	263	+ 9
23.		81 III	292	314	— 8
24.		73 III	300	294	+ 4
25.		93 III	305	289	+ 5
26.		90 III	305	294	+ 4
27.		82 III	314	327	— 4
28.		87 III	324	319	+ 2
29.		83 III	328	330	— 1
30.		102 III	337	355	— 5

Die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten beträgt im Maximum 11%, im Durchschnitt 4,7%.

Für eine Reihe weiterer Substanzen wurden die Konstanten x von Mayer und Havas[11]) berechnet:

Na_3AlF_6	= 7,4	TiO_2	= 4,1
NaF	= 7,4	Fe_2O_3	= 4,0
ThO_2	= 6,3	NiO	= 4,0
Cr_2O_3	= 5,1	Sb_2O_5	= 3,6
BeO	= 4,7	CaF_2	= 2,5
CoO	= 4,4	MnO	= 2,2
AlF_3	= 4,4	CuO	= 2,2
CeO_2	= 4,2	ZrO_2	= 2,1
PbO	= 4,2	SnO_2	= 2,0

Mit Hilfe des Lavoisier-Laplaceschen Apparates bestimmte Wolf[21]) die mittlere Ausdehnung von 18 Gläsern. Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten liegen in den von Schott und Winkelmann angegebenen Grenzen. Für gut gekühlte Bleigläser ist nach Wolf der Schott-Winkelmannsche Wert PbO = 3, für nicht gekühlte der Mayer-Havassche Wert PbO = 4,2 der bessere.

(Tabelle s. S. 29.)

Die Berechnung der Ausdehnung aus der Zusammensetzung gilt auch nur innerhalb gewisser Grenzen, da auch hier, ähnlich wie beim spez. Gew., keine rein additiven Beziehungen vorliegen.

Von besonderem Einfluß auf die Ausdehnung der Gläser ist die Spannung. Schott[13]) fand, daß der Ausdehnungskoeffizient des gespannten Glases stets höher ist, als der des gut gekühlten Glases.

Nr.	Kühlung	$3\alpha . 10^7$
59 III	Thermoregulator	171
59 III	Freie Luft	177
16 III	Kühlofen	241
16 III	Freie Luft	244
O 662	Thermoregulator	275
O 662	Stark gespannt	289

Die Unterschiede in der Ausdehnung zwischen gespanntem und spannungsfreiem Glas sind von der Intensität der Spannung und demgemäß von der Dicke abhängig.

Eine weitere Änderung erfährt der Ausdehnungskoeffizient mit der Temperatur. Schon Schott[13]) macht beim Glase O 55 darauf aufmerksam, daß mit steigender Temperatur der Ausdehnungskoeffizient auch zunimmt. Genauer haben Thiesen, Scheel und Sell[14]) [15]) die Abhängigkeit der thermischen Ausdehnung von der Temperatur zwischen 0° und 100° untersucht und festgestellt, daß der mittlere Ausdehnungskoeffizient nur angenähert die Änderungen mit der Temperatur wiedergibt, da diese nicht konstant sind. Für genauere Untersuchungen sind daher

Nr.	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Sb_2O_5	BaO	PbO	As_2O_3	MnO		$3\alpha \cdot 10^7$	Bemerkungen
							1. Kristallgläser.							
1.	—	—	77,14	6,94	10,54	5,38	—	—	—	—	—	—	245,0	*
2.	—	—	53,27	—	13,87	—	—	—	32,86	—	—	—	290,0	*
3.	—	—	54,1	—	10,1	2,4	—	—	33,4	—	—	—	286,2	
3a.	—	—	54,1	—	10,1	2,4	—	—	33,4	—	—	—	254,0	*
4.	—	4,07	50,78	1,80	10,94	—	—	—	32,41	—	—	—	278,8	*
5.	—	1,4	68,9	—	16,1	4,0	—	—	9,6	—	—	—	241,7	*
							2. Farbglas.							
6.	—	3,93	54,13	1,74	10,57	—	—	8,60	18,78	—	—	TiO_2 2,25	241,2	*
							3. Überfangfarbgläser.							
7.	—	—	47,6	—	6,2	—	2,2	—	44,0	—	—	—	232,6	*
8.	—	—	51,8	—	10,1	—	2,2	—	35,9	—	—	—	249,1	*
9.	—	—	52,6	—	9,9	—	2,2	—	35,3	—	—	—	245,8	*
10.	—	—	53,68	—	12,99	—	—	—	33,33	—	—	—	291,9	
11.	—	—	56,68	—	12,15	—	—	—	31,17	—	—	—	238,9	*
12.	—	—	53,8	—	10,1	—	—	—	33,2	—	2,9	—	286,2	*
13.	—	—	48,6	—	7,0	—	—	—	41,7	—	—	Cu_2O 2,7	227,7	*
14.	—	—	56,0	—	10,4	—	—	—	30,45	—	—	3,15	220,0	*
							4. Kryolithglas.							
15.	—	1,8	63,3	—	9,8	—	—	—	8,7	—	—	Na_3AlF_6 16,4	279,7	*
							5. Spatgläser.							
16.	—	—	76,93	5,52	7,82	—	—	—	—	—	—	CaF_2 9,73	213,3	*
17.	—	—	62,3	8,00	3,04	—	—	—	21,62	—	—	5,04	237,2	*
							6. Emailglas für Überfang.							
18.	—	1,2	39,8	0,5	4,4	1,8	—	—	41,8	6,8	SnO_2 2,1	P_2O_5 1,6	214,4	*

* gekühlt.

die wahren Ausdehnungskoeffizienten zu benutzen. Sie bezeichnen als normale Ausdehnung die, in der die thermische Nachwirkung mit enthalten ist, im Gegensatz zur Hauptausdehnung, bei der infolge schnellen Übergangs von einer Temperatur zur anderen, die thermische Nachwirkung nicht zur Geltung kommt. Es wurden 3 Gläser, nämlich 16 III, 59 III und Verre dur (fälschlich Tonnelotsches Glas genannt) untersucht und folgende Werte für die „normalen wahren" Ausdehnungskoeffizienten gefunden.

In der Skala des Quecksilberthermometers aus dem Gl. 16 III

	α	3α
16 III	$10^{-6}\left\{768,9\left(\frac{t}{100}\right)+38,7\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$	$10^{-6}\left\{2306,6\left(\frac{t}{100}\right)+118,1\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$
59 III	$10^{-6}\left\{565,5\left(\frac{t}{100}\right)+27,2\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$	$10^{-6}\left\{1696,4\left(\frac{t}{100}\right)+82,8\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$
Verre dur	$10^{-6}\left\{738,5\left(\frac{t}{100}\right)+39,0\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$	$10^{-6}\left\{2215,4\left(\frac{t}{100}\right)+118,9\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$

In der Skala des Wasserstoffthermometers.

16 III	$10^{-6}\left\{772,3\left(\frac{t}{100}\right)+35,0\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$	$10^{-6}\left\{2316,7\left(\frac{t}{100}\right)+107,1\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$
59 III	$10^{-6}\left\{568,0\left(\frac{t}{100}\right)+24,5\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$	$10^{-6}\left\{1703,9\left(\frac{t}{100}\right)+74,6\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$
Verre dur	$10^{-6}\left\{741,7\left(\frac{t}{100}\right)+35,5\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$	$10^{-6}\left\{2225,2\left(\frac{t}{100}\right)+108,3\left(\frac{t}{100}\right)^2\right\}$

Später fand Scheel[17]) nach der Abbe-Fizeauschen Methode für das Glas 59 III den mit dem früheren gut übereinstimmenden Wert $l_t = l_0\,(1 + 5{,}608 \,.\, 10^{-6} \,.\, t + 0{,}00290 \,.\, 10^{-6} \,.\, t^2)$.

Reimerdes[16]) untersuchte nach der Abbe-Fizeauschen Methode die Änderung der mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Jenaer Gläser O 802, O 627 und O 1552 zwischen 35° und 217°; die von ihm gefundenen Werte lassen sich ziemlich gut durch die Formel $\alpha_t = \alpha_0 + \beta_t$ darstellen, wie folgende Tabelle zeigt:

Nr.	Temperatur in C°	$\alpha . 10^8$ beob.
O 802	34,81	527
O 802	92,33	552
O 802	148,95	586
O 802	212.09	612
O 627	38,99	764
O 627	55,10	782
[illegible]	94,91	826
[illegible]	[illegible]	879
[illegible]	[illegible]	937
[illegible]	[illegible]	920
[illegible]	[illegible]	1004
[illegible]	[illegible]	1061
[illegible]	[illegible]	1111

[illegible] neisen[18]) bestimm- [illegible] s Glases 59 III nach [illegible] olborn und Day [illegible] C und fanden $\alpha =$ $\{5852\,t + 0{,}959\,t^2\} \,.\, 10^{-9}$; daraus ergibt sich:

Temp.	$3\alpha . 10^7$
0°—100°	178,4
0 —200°	181,3
0 —300°	184,2
0 —400°	187,0
0 —500°	190,0

Auffenberg[20]) untersuchte an einer Anzahl von Gläsern die Abhängigkeit der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur von der chemischen Zusammensetzung bis 330° C und erhielt folgende Resultate:

(Tabelle s. S. 31 oben.)

Daraus ersieht man, daß sich die Gläser O 802, 59 III, VS 2669_5 304 III und VS 2001 normal verhalten, d. h. der Ausdehnungskoeffizient wächst mit steigender Temperatur; dagegen verhalten sich die Gläser VS 2669_{1-4} anomal, da die Ausdehnung mit zunehmender Temperatur teils konstant bleibt, teils abnimmt.

Henning[19]) bestimmte die Ausdehnung des Glases 59 III zwischen + 16° und 191° C und fand für einen 1 m langen Stab eine Verlängerung von —0,877 mm.

In der Phys. Techn. R.A. wurden die mittleren Ausdehnungskoeffizienten des

Fabrik-Nr.	Formel für αt
O 802	$519{,}8 + 0{,}362\,t$
59 III fein gekühlt	$550{,}4 + 0{,}4055\,t$
59 III ungekühlt	$545 + 0{,}608\,t$
V S 2669_1	$350{,}6 + 0{,}127\,t - 0{,}000473\,t^2$
V S 2669_2	$377{,}4 + 0{,}102\,t$ (bis 155°) $393 - 0{,}181\,(t-155) + 0{,}00136\,(t-155)^2$ (über 155°)
V S 2669_3	$383{,}7 + 0{,}084\,t$ (bis 180°) $399 - 0{,}544\,(t-180) + 0{,}00329\,(t-180)^2$ (über 180°)
V S 2669_4	$423{,}2 - 0{,}0488\,t$ (bis 207°) $411{,}6 + 0{,}221\,(t-207) - 0{,}000924\,(t-207)^2$ (über 207°)
V S 2669_5	$470{,}8 + 0{,}027\,t$ (bis 223°) $476{,}2 - 0{,}041\,(t-223) + 0{,}00384\,(t-223)^2$ (über 223°)
304 III	$414{,}6 + 0{,}149\,t$ (bis 200°) $446{,}3 + 0{,}046\,(t-200) + 0{,}000967\,(t-200)^2$ (über 200°)
V S 2001	$550{,}2 + 0{,}0824\,t$ (bis 200°) $565{,}4 - 0{,}207\,(t-200) + 0{,}0039\,(t-200)^2$ (über 200°)

besonders schwer schmelzbaren Jenaer Supremax-Glases zwischen 0° und 600° bestimmt.

zwischen 0° und	$\alpha . 10^7$	$3\alpha . 10^7$
100°	37	111
200°	38	115
300°	40	119
400°	41	123
500°	42	127
600°	44	131

Die mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten der wichtigsten Jenaer Gläser sind folgende:

a) Optische Gläser.[22])

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient 15—100° C $3\alpha . 10^7$	Opt. Schmelznummer	Glasart Typus Nr.	Bezeichnung
140,1	5489	3258	Borosilikat-Kron
141,6	935	161	Borosilikat-Fl.nt
145,2	6367	6367	Kondensor-Glas (Borosilikatglas)
155,4	3953	164	Borosilikat-Flint
155,7	5123	164	Borosilikat-Flint
164,4	5244	802	Borosilikat-Kron
176,4	5311	2122	Schwerstes Baryt-Kron
176,7	5786	2122	Schwerstes Baryt-Kron
178,8	5240	3419	Fernrohr-Flint (Borosilikat-Antimonflint)
179,1	4694	1615	Schwerstes Baryt-Kron
179,7	5275	3296	B rosilikat-Kron
180,6	3199	3199	U. V.-Kron (für Ultraviolett bes. durchlässiges Borosilikatglas)
182,4	3439	3439	Fernrohr-Flint (Borosilikat-Antimonflint)
183,0	4861	3422	Fernrohr-Flint (Borosilikat-Antimonflint)
186,9	3619	3422	Fernrohr-Flint (Borosilikat-Antimonflint)
189,6	5850	3961	Schwerstes Baryt-Kron
191,1	4587	2994	Schwerstes Baryt-Kron
193,2	6286	3594	Schwerstes Baryt-Kron
196,2	6472	4138	Schwerstes Baryt-Kron
197,1	4025	3775	Schwerstes Baryt-Kron
197,4	5087	1209	Schwerstes Baryt-Kron
197,7	5742	2994	Schwerstes Bayrt-Kron
198,6	5772	3712	Schwerstes Baryt-Kron
198,9	5862	4511	Schwerstes Baryt-Kron
202,2	5612	2071	Schwerstes Baryt-Kron
202,5	5285	2188	Borosilikat-Kron
207,0	5731	4588	Schwerstes Baryt-Kron
207,6	5868	722	Baryt-Leichtflint
211,5	5431	3960	Leichtflint
212,7	3338	3338	Fernrohr-Flint (Borosilikat-Antimonflint)
218,7	4641	599	Borosilikat-Kron
220,8	4089	2015	Schwerstes Baryt-Kron
222,6	6241	6241	Leichtflint
229,2	5408	569	Baryt-Leichtflint
230,7	5722	463	Baryt-Leichtflint
232,5	3832	3832	Borosilikat-Kron
233,7	3816	15	Borosilikat-Kron
236,1	3376	3376	Weiches Silikat-Kron
236,1	5953	3848	Borosilikat-Kron
239,1	4140	211	Schweres Barium-Silikat-Kron
239,4	3512	3512	Borosilikat-Kron
244,2	5779	378	Extra leichtes Flint
245,7	5960	1266	Baryt-Leichtflint

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient 15–100° C $3\alpha \cdot 10^7$	Opt. Schmelznummer	Glasart Typus Nr.	Bezeichnung
246,0	4818	198	Schwerstes Flint
246,3	3777	543	Baryt-Leichtflint
246,9	6015	578	Baryt-Leichtflint
247,2	5376	335	Schweres Flint
248,4	5815	144	Borosilikat-Kron
248,7	4112	192	Schweres Flint
249,0	4840	165	Schweres Flint
250,2	5791	41	Schweres Flint
252,3	3661	602	Baryt-Leichtflint
252,6	3880	227	Barium-Silikat-Kron
253,2	2156	583	Baryt-Leichtflint
253,5	3696	318	Gewöhnl. Leichtflint
254,4	5041	575	Baryt-Leichtflint
255,3	5830	103	Gewöhnliches Flint
258,3	5127	276	Gewöhnl. Leichtflint
258,3	6296	6296	Gewöhnl. Leichtflint
258,6	3187	527	Baryt-Leichtflint
260,4	5820	74	Baryt-Flint
261,3	5188	113	Schweres Flint
261,3	6064	846	Baryt-Leichtflint
261,6	5886	93	Baryt-Flint
262,2	5682	340	Gewöhnl. Leichtflint
262,5	5810	102	Schweres Flint
263,1	3551	3551	Zink-Silikat-Kron
264,6	1097	608	Kron m.hoherDispersion
266,4	3574	3453	Borosilikat-Kron
267,0	5416	376	Gewöhnl. Leichtflint
267,3	5195	3453	Borosilikat-Kron
268,2	6327	4882	Silikat-Kron
268,2	3474	2118	Kron mit niederem nD
268,2	4026	203	Gewöhnl. Silikat-Kron
268,5	2350	154	Leichtes Silikat-Flint
268,5	3504	919	Gewöhnliches Flint
268,8	5597	3269	Schweres Baryt-Flint
269,1	3475	2164	Kron mit niederem nD
271,8	4956	118	Gewöhnliches Flint
272,4	4800	114	Weiches Silikat-Kron
273,0	3248	3248	U. V.-Flint (für Ultraviolett bes. durchlässiges Silikatglas)
273,6	6344	4817	Böhmisches Kron
273,6	3931	381	Kron m.hoherDispersion
274,8	5585	5585	Silikat-Kron
276,0	6223	6223	Silikat-Kron
276,0	4948	57	Leichtes Silikat-Kron
280,8	3390	3390	Borosilikat-Kron
281,7	3195	152	Silikat-Glas
283,5	4297	567	Silikat-Kron
283,8	5226	184	Gewöhnl. Leichtflint
289,5	5089	4125	Silikat-Kron
292,5	3633	522	Baryt-Leichtflint
305,4	6017	3863	Gewöhnliches Flint
305,7	6131	6131	Gewöhnliches Flint

b) Röhrengläser.

Bezeichnung	$3\alpha \cdot 10^7$
Supremaxglas 1565 III	105
Wolframeinschmelzglas	116,5
Molybdäneinschmelzglas	145
U.-V.-Glas 1016 III	163
Verbrennungsröhren 1003 III	165
Borosilikatglas 59 III	169,3
As freies Verbrennungsgl. 1006 III	170
Durobax 1479 III	176,5
Durax 1004 III	177
Felsenglas 1965 III	180
Fiolax braun 1495 III	187
Fiolax weiß 1483 III	194
Verbund außen	201,5
Normalglas 16 III	244
Platineinschmelzglas 397 III	249
V.-B. 1	40
,, 2	55
,, 3	76
,, 4	87
,, 5 1642 III	101
,, 6 1641 III	114
,, 7 1640 III	140
,, 8 1639 III	144
,, 9 1638 III	161
,, 10 1620 III	164
,, 11 1622 III	177
,, 12 1623 III	188
,, 13 1624 III	189,5
,, 15 1621 III	209
,, 16 1625 III	224
,, 17 1626 III	230
,, 18 1627 III	238
,, 19 1629 III	244
,, 20 1630 III	253
,, 21 1631 III	261
,, 22 1632 III	277
,, 23 1633 III	293
,, 24 1634 III	297
,, 26 1636 III	323
,, 25 1635 III	343

c) Gerätegläser

1447 III	145
2877 III	154
1823 III	168,7
2138 III	189

d) Zilindergläser

1568 III	116,5
1917 III	134,5

e) Gläser für elektrische Zwecke

Senderglas III	137
Minosglas III	245,4

Wärmeleitung: $\varkappa$. Die Wärmeleitung ist sehr schwierig zu bestimmen, es kann daher nicht wundernehmen, daß die verschiedenen Beobachter stark abweichende Werte für ein und dasselbe Glas angeben. Die ersten Beobachtungen an Gläsern von bekannter Zusammensetzung sind von Paalhorn[24]) mit Hilfe der Leitungssäule gemacht worden:

Nr.		ϰ absolut bei etwa 25° cm/gr/sec.
S	231	0,0010827
W	70[1])	13041
S	219	14093
O	103	14335
S	196	14449
W	74[1])	14705
O	1209	16097
W	76[1])	16503
O	1022	18321
W	78[1])	18613
O	709	19315
VS	1419	1938
O	137	1952
W	82[1])	1972
O	802	22669

[1]) nach c).

Später ist die Wärmeleitfähigkeit an einer Anzahl Jenaer Gläser von Focke[25]) nach der Isothermenmethode bestimmt worden.

Nr.		ϰ × 10³ bei etwa 45°	Nr.		ϰ × 10³ bei etwa 45°
S	208	1,60	O	60	2,27
O	165	1,72	W	90	2,37
S	206	1,82	O	40	2,39
S	196	1,93	O	714	2,40
S	219	1,97	V S	1419	2,41
O	102	2,00		16 III	2,44
W	32	2,02	O	709	2,46
O	1209	2,04		278 III	2,46
O	118	2,04	O	144	2,50
W	21	2,10	W	94	2,50
W	10	2,13	O	627	2,59
O	154	2,19	O	802	2,71
O	608	2,22			

Die Übereinstimmung der Resultate von Focke und Paalhorn ist schlecht, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

		Paalhorn	Focke	Differenz
O	802	0,002267	0,002712	20%
V S	1442	1610	2041	27 ,,
S	219	1409	1974	40 ,,

Noch höhere Werte fand Eucken[26]):

	Glasart		ϰ.10⁵ absol. 0°
Schweres Flint . . .	O	165	170
Phosphatkron . . .	S	367	180
Boratflint	S	399	180
Schweres Flint . . .	O	102	187
Gew. Flint	O	118	190
Borosilikatkron . . .	O	3453	268
Borosilikatkron . . .	O	802	280
Borosilikatprismenkron	O	3832	283

In gleicher Weise wie bei den übrigen Eigenschaften der Gläser ist auch bei der Wärmeleitung versucht worden für die einzelnen Oxyde Koeffizienten auszurechnen:

Oxyd	Paalhorn	Winkelmann	Focke
CaO	32.10^{-6}	32.10^{-6}	$9{,}46.10^{-6}$
SiO_2	22	22	31,56
Al_2O_3	20	20	25,89
Na_2O	16	16	7,03
P_2O_5	16	16	—
B_2O_3	16	15	20,02
ZnO	11	10	12,05
BaO	11	10	12,59
MgO	8,2	8,4	37,13
PbO	8	8	12,40
As_2O_5	2	2	131,7
K_2O	1	1	5,98
Sb_2O_3	—	—	2,82

Die beobachteten Werte verhalten sich zu den berechneten wie folgt:

		Paalhorn ϰ.10⁵ beobachtet	Paalhorn ϰ.10⁵ berechnet	beob.—berechnet in %	Winkelmann*) beobachtet	Winkelmann*) ϰ.10⁵ berechnet	beob. — berechnet in %
S	231	108	110	— 1	108	109	— 1
W	70	130	134	— 3	130	132	— 2
S	219	141	141	0	141	141	0
O	103	143	138	+ 4	143	138	+ 4
S	196	144	164	— 13	144	157	— 9
W	74	147	147	0	147	149	+ 5
O	1209	161	157	+ 3	161	151	+ 6
W	76	165	151	+ 9	165	148	+ 10
O	60	183	171	+ 7	183	166	+ 9
W	78	186	188	— 1	186	188	— 1
O	709	193	197	— 2	193	195	— 1
V S	1419	194	191	+ 2	194	190	+ 2
O	137	195	195	0	195	195	0
W	82	197	202	— 3	197	202	— 3
O	802	227	205	+ 10	227	209	+ 8

*) nach [6]).

	Focke $\varkappa . 10^5$ beob.	berech.	beob. — berech. in %
S 208	1,60	1,62	— 1
O 165	1,72	1,75	— 2
S 206	1,82	1,82	± 0
S 196	1,93	1,94	— 1
S 219	1,97	1,97	± 0
O 102	2,00	1,95	+ 3
W 32	2,02	2,08	— 3
O 1209	2,04	1,98	+ 3
O 118	2,04	2,00	+ 2
W 21	2,10	2,13	— 1
W 10	2,13	2,09	+ 2
O 154	2,19	2,19	0
O 608	2,22	2,18	+ 2
O 60	2,27	2,32	— 2
W 90	2,37	2,42	— 2
O 40	2,39	2,36	+ 1
O 714	2,40	2,49	— 4
V S 1419	2,41	2,42	— 0
16 III	2,44	2,48	— 2
O 709	2,46	2,44	+ 1
278 III	2,46	2,50	— 2
O 144	2,50	2,49	+ 0
W 94	2,50	2,45	+ 2
O 627	2,59	2,48	+ 4
O 802	2,71	2,72	— 0

Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur untersuchte zuerst Krüger[27]) und fand beim Glas

O 137 0,031 %
S 226 0,034 %
O 709 0,045 %

Abnahme der Wärmeleitfähigkeit für jeden Grad Temperatursteigerung. Zu dem umgekehrten Ergebnis kommt Eucken[26]), der für die Gläser O 802, O 3832, O 3453, O 118, O 102, O 165, S 399 und S 367 zwischen 0° und — 190° eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur fand.

Spezifische Wärme: C. Die mittlere spez. Wärme von Gläsern zwischen 15° und 100° C hat Winkelmann[28]) nach der Regnaultschen Methode bestimmt. Die Werte der untersuchten Gläser liegen zwischen 0,08 und 0,23.

Auch die spez. Wärme hat Winkelmann aus der Zusammensetzung berechnet.

$$C = \frac{p_1 k_1 + p_2 k_2 + p_3 k_3 \ldots}{p_1 + p_2 + p_3 \ldots}$$

$k_1 k_2 \ldots$ spez. Wärme der Bestandteile
$p_1 p_2 \ldots$ Gewichtsmengen der Bestandteile im Glase.

Für $k_1 k_2 \ldots$ ergaben sich folgende Werte:

	$k . 10^3$		$k . 10^3$
PbO	51,2	CaO	190,3
BaO	67,3	SiO_2	191,3
ZnO	124,8	Al_2O_3	207,4
As_2O_5	127,6	B_2O_3	227,2
Mn_2O_3	166,1	MgO	243,9
K_2O	186,0	Na_2O	267,4
P_2O_5	190,2	Li_2O	549,7

Fabrik-Nr.	Spez. Wärme beob-achtet	Spez. Wärme be-rechnet	Differenz beob. — ber. in %
S 185	0,2318	0,2415	— 4,2
S 205	0,2182	0,2192	— 0,5
172 III	0,2086	0,2080	+ 0,3
164 III	0,2044	0,2040	+ 0,2
802	0,2038	0,2049	— 0,5
16 III	0,1988	0,1983	+ 0,3
165 III	0,1958	0,1964	— 0,3
1419	0,1907	0,1888	+ 1,0
O 225	0,1901	0,1944	— 2,3
290	0,1887	0,1893	— 0,3
665	0,1644	0,1668	— 1,5
121 III	0,1617	0,1626	— 0,6
S 206	0,1589	0,1573	+ 0,9
S 95	0,1464	0,1439	+ 1,0
1442	0,1398	0,1379	+ 1,4
S 120	0,1359	0,1344	+ 1,1
O 331	0,1257	0,1272	— 1,2
S 163	0,08174	0,08201	— 0,3

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist hier eine sehr gute, wie obige Tabelle zeigt.

White[29]) stellte an einem Feldspat- und einem Röhrenglas eine erhebliche Zunahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur fest.

	Feldspatglas	Weiches Röhrenglas
100°	—	0,1976
500	0,2298	0,2404
700	—	0,2643
800	0,2469	—
900	—	0,2794
1100	0,2590	0,2908
1300	—	0,2955
1500	—	0,3007

Thermometrie.

Unter thermischer Nachwirkung werden folgende Erscheinungen zusammengefaßt:

1. Der säkulare Anstieg des Eispunktes ist die langsame Erhebung des Eispunktes, die eintritt, wenn ein neu angefertigtes Thermometer ruhig liegt, also nur den Schwankungen der Lufttemperatur ausgesetzt ist. Dieser durch eine Zusammenziehung des als Quecksilberbehälter dienenden Glasgefäßes bedingte Anstieg wird mit zunehmendem Alter des Thermometers immer schwächer.

2. Die Depression des Eispunktes ist die Erniedrigung des Eispunktes nach vorangegangener Erhitzung des Thermometers auf höhere Temperatur und rascher Abkühlung. Durch diese Behandlung wird der Quecksilberbehälter ein wenig ausgeweitet, wodurch eine Senkung des Eispunktes bedingt wird. Als Depressions-

konstante bezeichnet man die durch Erwärmen auf 100° hervorgebrachte maximale Depression eines genügend gealterten Thermometers. Die Depression wächst mit zunehmendem Alter erst rascher, dann langsamer. Ein noch neues Thermometer kann künstlich älter gemacht werden, indem man es längere Zeit hindurch auf einer höheren Temperatur, z. B. auf 100°, erhält und dann möglichst langsam abkühlt. Dadurch wird ein Anstieg des Eispunktes erzielt und zugleich die Depressionsfähigkeit gesteigert.

Wenn man ein Thermometer andauernd auf eine hohe Temperatur, etwa über 250°, erhitzt und darauf ohne besondere Vorsichtsmaßregeln abkühlt, so kann sein Eispunkt um einen mehr oder weniger erheblichen Betrag steigen, während zugleich seine Depressionsfähigkeit vorübergehend vermindert wird. Löwenherz[239]) führt die Eispunktsdepressionen auf Erweiterungen der Thermometerkugel, die teils von der hohen Anfertigungstemperatur, teils von jeder vorangegangenen Erwärmung herrühren können, zurück. Crafts[240]) untersuchte eingehend den Einfluß, den dauernde Erhitzung auf Quecksilberthermometer ausübt, besonders den Anstieg des Eispunktes. Im Gegensatz zu der bis dahin vielfach angenommenen Erklärung, daß der äußere Luftdruck eine Volumenverminderung des Thermometergefäßes hervorrufe, führt Crafts die Nachwirkungserscheinungen auf Spannungen im Glase zurück. Hovestadt c) gibt für die thermische Nachwirkung folgende Erklärung: Nachdem die Temperatur t erreicht ist, verschwindet zunächst die Kompressionsnachwirkung der äußeren Schichten der Gefäßwand vollständig, und das Gefäß erreicht seine normale Größe. Dann wird das normale Volumen überschritten, wobei die Dilatationswirkung der inneren Schichten zur Geltung kommt. Die hierbei erreichte Grenze wird einerseits durch die Größe der Nachwirkung selbst, anderseits durch den elastischen Widerstand der äußeren Wandschichten bestimmt. Nachdem die Ausdehnungsbewegung zum Stillstand gekommen ist, wird sie langsam rückläufig: die Nachwirkung der Dilatation verschwindet allmählich und schließlich wird wiederum das normale Volumen, aber jetzt mit spannungsfreier Gefäßwand, erreicht. Aus dieser Auffassung würde sich unmittelbar der Schluß ergeben, daß die Depressionsfähigkeit einer Glasart um so größer sein müßte, je größer ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient und ihre Dilatationsnachwirkung, je kleiner ihr Wärmeleitungsvermögen, ihr Elastizitätskoeffizient (und ihre Elastizitätszahl) wären.

Nach Crafts betrug die Depression:

Nach Erhitzen auf	40°	60°	80°	100°	160°	218°	260°	306°	355°
Franz. Therm. aus Kristallglas .	0,01	0,05	0,19	0,32	0,74	1,02	1,25	1,53	2,11
Deutsch. Therm. aus Natronglas .	0,04	0,08	0,18	0,29	0,56	0,76	0,91	1,14	1,51

Weber[241]) untersuchte eine Anzahl Thermometer aus verschiedenen Gläsern von bekannter Zusammensetzung, deren Depression sehr große Differenzen aufwies. Das Resultat dieser Untersuchungen faßt er dahin zusammen, daß die Zusammensetzung der Gläser einen maßgebenden Einfluß auf die Depressionserscheinungen ausübt. Als ungünstig sind die sehr leichtflüssigen Alkalikalkgläser mit Kali und Natron zu bezeichnen, welche ihrer bequemeren Handhabung wegen vielfach Anwendung finden. Ein günstiges Resultat ergaben reine Kali- oder reine Natrongläser mit reichlichem Gehalt an Kieselsäure und Kalk.

	Thüringer leicht schmelzbar, große Kugel	Thüringer leicht schmelzbar, kleine Kugel	Thermometer aus Thüring. Glas 1/10 teilig	Thermometer aus dem Magnusschen Laboratorium	Flaschenglas Charlottenburg Franks Hütte	Charlottenburger Schmelze Franks Hütte	Gew. Glas Warmbrunn/Quilitz Nr. 1	Gew. Glas Warmbrunn/Quilitz Nr. 2
Al_2O_3	1,28	1,28	3,35	3,86	1,45	1,60	1,35	2,49
SiO_2	68,3	68,3	66,42	69,52	72,09	72,44	74,72	70,29
Na_2O	12,08	12,08	4,57	13,77	13,41	6,00	9,03	5,38
K_2O	8,27	8,27	14,55	3,07	1,88	11,29	5,86	12,06
CaO	10,41	10,41	10,70	9,13	11,20	9,23	9,10	8,68
MgO	—	—	0,30	0,71	0,12	—	—	—
Depression	0,48	0,45	0,36	0,15	0,12	0,66	0,35	0,61

	Charlottenburger Weißglas Boeck nach Kersten	Charlottenburger Grünglas Boeck nach Kersten	Eigne Schmelzung leicht schmelzbar Boeck nach Kersten	Eigne Schmelzung Höchst leicht flüssig Boeck nach Kersten	Herkunft nicht sicher bekannt	Eigne Schmelzung imitiert Nr. 13	Eigne Schmelzung bei Warmbrunn nach A.	B.
Al_2O_3	1,34	2,42	1,77	1,14	2,04	2,18	1,31	1,31
SiO_2	75,65	72,04	63,47	60,56	65,00	65,73	66,75	66,75
Na_2O	11,50	15,32	11,95	24,45	0,07	—	3,07	3,07
K_2O	5,68	1,63	12,24	3,52	19,51	19,15	15,50	15,50
CaO	6,11	8,20	10,10	10,21	13,58	13,26	13,37	13,37
Depression	0,31	0,085	0,165	0,40	0,11	0,36	0,37	0,46

	Eigne Schmelzung bei Warmbrunn und Quilitz		Eigne Schmelzung bei Warmbrunn und Quilitz		Röhre von Langlet in Paris erhalten	Kristallglas	
	A.	B.	A.	B.		Eigne Schm. Warmbrunn und Quilitz	Ehrenfeld
Al_2O_3	2,29	2,29	0,93	0,89	1,48	1,04	0,66
SiO_2	70,29	70,29	65,42	69,04	64,48	59,83	56,74
Na_2O	2,48	2,48	—	—	12,81	—	—
K_2O	14,51	14,51	19,46	18,52	3,55	11,08	12,48
CaO	9,55	9,55	13,67	12,21	5,68	0,52	0,18
PbO	—	—	—	—	12,71	27,98	29,86
Depression	0,24	0,20	0,09	0,09	0,21	0,00	0,10

	Hüttenglas mit Email	Neue Schmelze ausgekühlt	Neue Schmelze nicht ausgekühlt	Schmelze ohne Email	Hüttenglas neue Schmelze	Unter Neubrunn Widders Hütte weiß	gelb
Al_2O_3	2,82	2,88	2,62	1,80	3,37	2,74	0,12
SiO_2	69,96	67,93	67,45	66,51	68,71	69,98	68,90
Na_2O	14,85	14,90	15,41	14,16	15,57	20,12	13,32
K_2O	7,04	3,69	2,45	2,70	1,64	—	9,73
CaO	5,35	10,60	12,07	14,83	10,71	7,16	7,93
Th. D.	0,38	0,12	0,095	0,05	0,12	0,09	0,40

	Fensterglas aus Westfalen Müllensiefen	Hüttenschmelzen bei Kaolinzusatz 1887 I.	II.	III.	Eigne Schmelzen ausgeführt im technischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule			
Al_2O_3	0,28	1,84	3,33	1,77	2,12	3,77	2,75	4,39
SiO_2	73,32	69,75	69,20	71,99	74,65	73,9	69,31	69,03
Na_2O	12,67	16,20	17,12	16,68	12,79	12,64	17,16	17,84
K_2O	—	1,38	1,61	0,20	—	—	—	—
CaO	13,73	10,83	8,74	9,36	10,44	9,69	10,78	8,74
Th. D.	0,14	0,05	0,06	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06

In eingehender Weise ist der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Glases und den Nachwirkungserscheinungen von Wiebe [242, 243]) und Schott [181]) untersucht worden. Die Analyse einer Anzahl Thermometer von genau bekannter Depression bestätigte das von Weber schon gefundene Resultat, daß die Gläser die Natron und Kali zu gleichen Teilen enthielten, die größte Depression zeigten.

	Thermometer von Bessel für Humboldt kalibriert	Thermometer von J. G. Greiner jr. 1848	Thermometer von J. G. Greiner jr. 1872	Thermometer von J. G. Greiner jr. 1872	Thermometer von Ch. J. Geißler 1875 Nr. 13
Al_2O_3	} 0,81	0,24	0,42	2,37	2,09
Fe_2O_3		0,53	0,61	0,53	0,46
SiO_2	64,45	64,66	64,49	68,62	69,58
Na_2O	0,86	1,48	3,75	16,89	15,35
K_2O	20,09	18,89	17,14	3,56	3,97
MgO	0,22	0,27	0,38	0,36	0,30
CaO	12,36	13,38	11,56	7,36	7,90
PbO	—	—	—	—	—
As_2O_3	0,89	0,87	0,35	Spur	0,27
MnO	Spur	Spur	0,77	0,34	Spur
Th. D.	0,06°	0,15°	0,38° *)	0,38°	0,40°

*) Ungenau infolge Papierskala [244]).

	Thermometer von G. A. Schulze 1875 Nr. 3	Thermometer von Rapp Nachf. 1878	Engl. Norm. Therm. Glas	Franz. Therm. von Tonnelot Paris (Verre dur)
Al_2O_3	2,18	0,21	} 0,35	} 1,44
Fe_2O_3	0,43	0,30		
SiO_2	66,53	66,74	49,49	70,96
Na_2O	16,15	12,72	1,54	12,02
K_2O	3,95	10,57	12,26	0,56
MgO	0,21	0,22	0,67	0,40
CaO	9,44	8,68	1,20	14,40
PbO	—	—	33,90	—
As_2O_3	0,74	Spur	—	—
MnO	Spur	0,08	0,13	—
Th. D.	0,44°	0,65°	0,15°	0,07°

Da diese Gläser im Prozentgehalt der übrigen Substanzen große Verschiedenheiten aufweisen, stellte Schott eine Anzahl neuer Gläser her, um den Einfluß der einzelnen Elemente auf die Depression festzustellen. Erst durch diese Untersuchung wurde einwandfrei bewiesen, daß reine Natron- und reine Kali-Gläser Thermometer mit geringer Depression ergeben, während die Mischung von Kali und Natron die Depression erhöht.

Nr.	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	BaO	PbO	Li_2O	Th.D	
XIX.	—	—	50,0	15,0	—	—	20,0	15,0	—	—	0,07	Natrongläser
VIII.	—	—	70,0	15,0	—	15,0	—	—	—	—	0,08	
II.	16,0	—	24,0	7,0	—	—	—	53,0	—	—	0,02	
IX.	—	4,0	63,0	15,0	—	8,0	—	—	10,0	—	0,08	
X.	—	6,0	46,0	8,0	—	—	—	40,0	—	—	0,09	
14 III	1,0	2,0	69,0	14,0	—	7,0	7,0	—	—	—	0,05	
16 III	2,5	2,0	67,5	14,0	—	7,0	7,0	—	—	—	0,05	
XXIII.	10,0	5,0	57,0	8,0	—	20,0	—	—	—	—	0,10	
IV.	—	—	70,0	—	13,5	16,5	—	—	—	—	0,08	Kaligläser
V.	—	—	54,0	—	16,0	—	30,0	—	—	—	0,09	
18 III	—	9,0	52,0	—	9,0	—	30,0	—	—	—	0,05	
XI.	5,0	12,0	65,0	—	18,0	—	—	—	—	—	0,09	
20 III	—	—	70,0	7,5	7,5	16,0	—	—	—	—	0,17	Natronkaligläser
XXII.	—	—	66,0	14,0	14,0	6,0	—	—	—	—	1,05	
XXXI.	—	—	66,0	11,1	16,9	6,0	—	—	—	—	1,03	
17 III	5,0	—	69,0	15,0	10,5	—	—	—	—	—	1,06	
7 III	1,8	9,3	51,0	—	—	—	27,7	—	3,7	6,5	0,1	

In die Praxis eingeführt ist von allen diesen Versuchsschmelzen nur das Glas 16 III, das unter der Bezeichnung Jenaer Normalthermometerglas allgemein bekannt ist. Dieses Glas wird vom Jenaer Glaswerk seit dem Jahre 1885 in stets gleichbleibender Zusammensetzung hergestellt und trägt als Erkennungszeichen einen weinroten Längsstreifen. Das Jenaer Normalglas hat neben der geringen Depression noch den Vorteil, daß sich die Depression schon nach kurzer Zeit wieder ausgleicht. Erst durch die Einführung des Normalglases war es möglich, Siedethermometer zu genauen Höhenbestimmungen bei Forschungsreisen anzuwenden. Nach Wiebe[245]) ist es mit geringer Mühe möglich bei Verwendung von Jenaer Normalglasthermometern Drucke bis auf 0,25 mm genau zu ermitteln, während bei Verwendung gewöhnlichen Glases infolge von Depression Unsicherheiten von mehr als 0,1° auftreten, wodurch die entsprechenden Druckermittelungen um 3 und mehr Millimeter fehlerhaft werden. Noch geeigneter sind nach Grützmacher[268]) Siedethermometer aus 59 III. Bei guter Kühlung und Alterung ist das Anbringen des Eispunktes überhaupt überflüssig, wodurch es möglich ist die Länge um einige cm zu verkürzen. Für das 1891 hergestellte Jenaer Thermometerglas 59 III bestimmte Wiebe[245]) an jungen Thermometern die Depression zu 0,02°, für 63 III zu 0,05°. Nach Grützmacher[252]) beträgt die Depression an jungen Thermometern aus Resistenzglas von Greiner & Friedrichs 0,09°. (Schlösser[260]) fand später 0,13°.) Die niedrigste Depression wurde bei 122 III mit 0,01—0,02° beobachtet.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlerquellen fand Grützmacher[257]) an gut gealterten Instrumenten folgende Depressionskonstanten:

	v. Jahre 1848	v. Jahre 1878				Jena					Tonnelot	Kew
			XII⁴	XIV III	14	18 III	20 III	XXI	16 III	59 III		
Al_2O_3	0,8 (})	0,54 (})	2,0	1,0	—	—	1,5	3,0	2,5	5,0	1,4 (})	0,4
Fe_2O_3			—	—	—	—	—	—	—	—		—
B_2O_3	—	—	4,0	2,0	5,0	9,0	—	—	2,0	12,0	—	—
SiO_2	64,7	69,76	62,0	69,0	60,0	52,0	67,5	70,0	67,3	71,95	71,0	49,5
Na_2O	1,5	14,93	16,0	14,0	17,0	—	7,5	13,0	14,0	11,0	12,0	1,5
K_2O	18,9	7,86	—	—	—	9,0	7,5	5,5	—	—	0,6	12,3
MgO	0,3	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	—
CaO	13,4	6,42	16,0	7,0	—	—	16,0	5,5	7,0	—	14,4	1,2
ZnO	—	—	—	7,0	18,0	30,0	—	2,0	7,0	—	—	—
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33,9
As_2O_3	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn_2O_3	Spur	0,27	—	—	—	—	—	—	0,2	0,05	—	—
Depression n. Erw. auf 100°	0,175	0,67	0,06	0,07	0,10	0,035	0,32	0,68	0,05	0,03	0,07	0,20

Nach Wiebe[263]) ist die Depressionskonstante des alkalifreien Glases 477 III 0,014°.

Über den Gang der Eispunktsdepression bei Normalglas, englischem und Thüringer Glas sind eingehende Untersuchungen von Böttcher[246]) angestellt worden. Die folgenden Tabellen geben die in tausendstel Grad ausgedrückten Eispunkte E_T nach dem Erwärmen auf t°; neben den beobachteten Werten finden sich berechnete aus der Formel:

$$E_T = E_{100} + a\,(100 - t) + b\,(100 - t^2).$$

Für Normalglas fand Böttcher a = 0,00055, b = 0,000 000 8; b ist so klein, daß für Normalglas die lineare Interpolation zur Berechnung des Eispunktes vollständig genügt, ein für thermometrische Arbeiten sehr wichtiger Umstand. (Nach Guillaume gelten für verre dur die Werte a = 0,0008886; b = 0,000001084.)

(Tabellen siehe S. 39 oben.)

Um die Depression des Nullpunktes auch für höhere Temperaturen möglichst ganz zu beseitigen ließ Schott[255, 256]) Thermometer herstellen, bei denen in einem Thermometergefäß aus einem Glas mit kleiner Nachwirkung (16 III) ein gewisses Volumen eines anderen Glases von hoher thermischer Nachwirkung angebracht war. Durch Zusammenschmelzen passender Volumina zweier Gläser mit gleicher Ausdehnung wird eine Kompensation der thermischen Nachwirkung beider Gläser erreicht. Zum Jenaer Normalglas wurde als Kompensationsglas das Glas 335 III benutzt, das nach Erhitzen auf 100° eine Depression von 0,22 bis 0,23° zeigte. Wenn

Werte von E_t für Thermometer aus Jenaer Normalglas.

t	Nr. 245 Beob.	Berechn.	Diff.	Nr. 246 Beob.	Berechn.	Diff.	Nr. 247 Beob.	Berechn.	Diff.
5°	+48	+48	0	+75	+75	0	+57	+57	0
10	44	45	—1	73	71	+2	55	54	+1
15	42	42	0	65	68	—3	53	51	+2
20	39	40	—1	64	64	0	51	49	+2
25	36	37	—1	60	60	0	51	46	+5
30	35	34	+1	58	57	+1	46	43	+3
35	34	31	+3	53	53	0	43	40	+3
40	21	28	—7	48	50	—2	38	37	+1
45	18	25	—7	46	46	0	32	34	—2
50	17	22	—5	43	42	+1	34	31	+3
55	15	20	—5	38	39	—1	26	29	—3
61	17	16	+1	33	34	—1	24	25	—1
65	11	14	—3	26	31	—5	18	23	—5
72,5	10	10	0	22	26	—4	18	19	—1
78	1	6	—5	19	22	—3	10	15	—5
82	7	4	+3	16	19	—3	13	13	0
91,5	2	—1	+3	11	12	—1	11	8	+3
96	0	—4	+4	7	9	—2	8	5	+3
100	—6	—6	0	6	6	0	3	3	0

Werte von E_t für Thermometer aus Thüringer und englischem Glas.

t	Nr. 50 Thür. Gl. Beob.	Berechn.	Diff.	Nr. 50. Thür. Gl. Beob.	Berechn.	Diff.	Nr. 1115. Engl. Gl. Beob.	Berechn.	Diff.
5°	+526	+526	0	+246	+246	0	—110	—110	0
10	523	523	0	243	245	— 2	125	112	—13
15	521	520	+ 1	240	244	— 4	130	115	—13
20	517	515	+ 2	239	243	— 4	135	120	—15
25	514	508	+ 6	240	240	0	135	126	— 9
30	507	500	+ 7	236	238	— 2	145	133	—12
35	501	491	+10	236	235	+ 1	150	142	— 8
40	490	480	+10	229	231	— 2	150	152	+ 2
45	473	468	+ 5	227	225	+ 2	158	163	+ 5
50	459	454	+ 5	223	220	+ 3	170	176	+ 6
55	428	439	—11	215	216	— 1	195	190	— 5
61	427	419	+ 8	216	209	+ 7	210	209	— 1
65	407	404	+ 3	210	203	+ 7	213	222	+ 9
72,5	386	375	+11	200	193	+ 7	243	246	+ 3
78	361	351	+10	199	184	+15	240	271	+31
82	352	332	+20	188	177	+11	265	288	+23
91,5	313	285	+28	179	160	+19	278	332	+54
96	292	261	+31	169	151	+18	335	354	+19
100	238	238	0	143	143	0	375	375	0

das Volumen des Kompensationsglases $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ des Volumens des Normalglasgefäßes beträgt, so ergab sich nach Erhitzen auf 300° eine Nullpunktsänderung von höchstens 0,02° C. Wiebe[265]) stellte später fest, daß es nicht möglich ist mit einem einzigen Kompensationsthermometer über das ganze Temperaturintervall bis 300° konstante Eispunkte zu erzielen, vielmehr muß je nach der Höhe der Temperatur das Kompensationsverhältnis verschieden sein. Im Intervall 0° bis 100° genügt ein Kompensationsverhältnis von $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ mm den Eispunkt auf ± 0,003° C konstant zu erhalten.

Die Untersuchungen Wiebes[242]) über den säkularen Anstieg zeigen, daß die Größe dieser Nachwirkungserscheinung in gleicher Weise durch die Zusammensetzung beeinflußt wird, wie die Depressionskonstante:

Glasart	D	Anstieg des Eispunktes in Tagen: 4	21	42	49	66	88	135	160	175	200	242	285	317	447	570	1450	1600
14 III	0,05°	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	0,03	—	0,04	—	—	—	—
16 III	0,05	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—
18 III	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	0,05	—	—	—	—	—
Frz. Glas	0,07	—	—	—	0,02	0,04	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—	—	—	—
Engl. Glas	0,18	—	—	—	—	—	0,10	0,12	—	—	—	—	—	0,15	0,16	—	—	—
Thür. Glas	0,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	0,38	0,43	0,44
XXII.	1,05	0,05	—	0,09	0,12	—	0,16	—	0,25	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—
17 III	1,06	—	—	0,22	—	0,33	—	—	—	—	—	—	0,43	—	—	—	—	—
XXXI.	1,03	0,24	0,42	—	—	—	—	0,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Nach den Untersuchungen von Allihn[248]) beträgt für in Ruhe befindliche Thermometer der säkulare Anstieg bei Jenaer Normalglas in 3 Jahren 0,03° C, in 4 Jahren 0,04° C, bei gewöhnlichem Thüringer Glas in einem Jahre 0,3° C und mehr und bei englischem Thermometerglas (Kristallglas) etwa 0,15. Der Eispunkt des Glases 63 III hob sich unter dem Einfluß der Zimmertemperatur in 6 Wochen um 0,03 bis 0,04° C [45]).

Schlösser[261]) stellte 1903 fest, daß der von Wiebe angegebene Wert für 16 III zu hoch ist; wahrscheinlich hat es sich um ganz junge Thermometer gehandelt. Nach Schlössers Feststellungen beträgt der Anstieg des 0°-Punktes bei Thermometern aus 16 III, die höheren Temperaturen nicht ausgesetzt waren, in den ersten 4 Jahren 0,01° im Jahr, vom 6. Jahr an nicht mehr die Hälfte. Für verre dur beträgt der Anstieg nach 5 Jahren 0,06° C.

Der Anstieg von Thermometern aus 16 III erreicht nach Allihn[264]) in 13 Jahren mit 0,06—0,07 sein Maximum. Der säkulare Anstieg läßt sich durch künstliche Alterung (Erhitzen auf höhere Temperatur und langsame Kühlung) beschleunigen. Nach Wiebe[242]) hat schon die Erhitzung auf 100° und langsame Abkühlung folgende Wirkung:

Glasart	D	Nach Erwärmung			betrug der Anstieg des Eispunktes
14 III	0,05°	während	7	Stunden	0,02°
16 III	0,05	,,	7	,,	0,01
18 III	0,05	,,	7	,,	0,01
Franz. Gl.	0,07	,,	8	,,	0,05
Engl. Glas	0,18	,,	9	,,	0,16
20 III	0,17	,,	8	,,	0,15
Thüring. Gl.		,,	26	,,	0,26
Thüring. Gl.		,,	3	Tagen	0,40

Ein 12stündiges Erhitzen eines gekühlten Thermometers aus 59 III auf 100° bewirkt einen Anstieg des Eispunktes um 0,1—0,2° C [45]). Die Erhitzung auf höhere Temperaturen z. B. 300° beschleunigt den Anstieg des Eispunktes sehr stark. Wiebe[247]) beobachtete nach 10½ stündigem Erhitzen auf 300° folgende Anstiege des Eispunktes:

14 III	0,94	18 III	0,66
16 III	1,07	20 III	1,88
17 III	3,07	engl. Therm. Glas	2,33

Eine 24stündige Erhitzung von 16 III bewirkt eine Hebung des Eispunktes um 1,57°; sie dürfte in den meisten Fällen ausreichen um die beim Gebrauch auftretenden Eispunktserhebungen auf unerhebliche Größen einzuschränken. Eine von Allihn[248]) mitgeteilte Beobachtungsreihe ergab in guter Übereinstimmung:

Dauer der einzelnen Erhitzungen auf 290°	Lage der Eispunkte: Jenaer Normal-Glas		Thüring. Glas
5 Stunden	+1,0°	+1,0°	+2,1°
5 ,,	1,3	1,5	2,7
5 ,,	1,5	1,7	3,1
5 ,,	1,6	1,8	3,4
5 ,,	1,7	1,9	3,6
5 ,,	1,8	2,0	3,7
25 ,,	2,0	2,2	4,2

Eine 30stündige Erhitzung eines gekühlten Termometers aus 59 III auf 300° hob den Eispunkt um 0,1—0,2° C eines ungekühlten auf 3,9. Eine 18stündige Erhitzung eines Thermometers aus 59 III hob den Eispunkt um 0,2° [252]). Da oberhalb 300° das Quecksilber in luftleeren Kapillaren ins Sieden gerät, füllt man Thermometer für höhere Temperaturen mit einem indifferenten Gase (z. B. Stickstoff).

Derartige Thermometer aus 16 III untersuchte Wiebe[249]) bis 500°. Dabei ergaben sich bei 420°—460° ein maximaler Anstieg des Eispunktes von 20,7° C, während bei Erhitzung auf 500° eine erhebliche Erniedrigung des Siedepunktes eintrat, die auf Erweichung des Glases zurückzuführen ist. Wiebe zieht daraus den Schluß, daß man Thermometer aus Jenaer Normalglas bis 450° benutzen

kann, wenn sie vorher durch genügendes Erhitzen gegen Standänderungen geschützt sind. Für Temperaturen bis 510° sind nach Wiebe[266]) Thermometer aus 59 III verwendbar, wenn sie mindestens eine 10tägige Alterung bei 500° durchgemacht haben und unter einem Gasdruck von 14—18 Atmosphären stehen. Für Temperaturen bis 575° benutzt man das Jenaer Verbrennungsröhrenglas. Die Thermometer aus dem Jenaer Supremaxglas (1565 III) sind unter 50 atm Druck bis 675° brauchbar[267]).

Neben den Nachwirkungserscheinungen ist für ein Thermometerglas noch die Vergleichung von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer von Wichtigkeit. Nach Wiebes[242]) Untersuchungen ergab sich:

Bei Temperaturen in Centigraden	Reduktionen auf die Angaben des Luftthermometers für Thermometer aus: Jenenser Glas Nr. 14 III	Jenenser Glas Nr. 16 III	Jenenser Glas Nr. 18 III	Thür. Glas	Franz. Glas	Engl. Glas
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
+10	—0,01	—0,01	+0,01	—0,03	—0,02	+0,03
+20	—0,07	—0,05	—0,02	—0,11	—0,06	0,00
+30	—0,08	—0,07	—0,02	—0,12	—0,05	+0,02
+40	—0,04	—0,05	+0,01	—0,08	—0,02	+0,09
+50	+0,01	—	—	—0,05	—	+0,14

Bezeichnet man als T_q die korrigierte Angabe des Quecksilberthermometers und T_1 die mit dem Luftthermometer bestimmte Temperatur, so ist nach Wiebe[250]) $\delta = T_1 - T_q = a\,(100 - T_q)\,T_q + 1\,(100 - T_q)^2\,T_q$. Für 16 III ist a = —280. b = -299.10^{-7} für das Intervall 0°—300°. Daraus ergeben sich für das Intervall 100°—300° folgende Werte für δ:

T_q	$T_1 - T_q$	T_q	$T_1 - T_q$
100°	0,00°	210°	—0,11
110	+0,03	220	—0,21
120	+0,05	230	—0,32
130	+0,07	240	—0,46
140	+0,09	250	—0,63
150	+0,10	260	—0,82
160	+0,10	270	—1,05
170	+0,08	280	—1,30
180	+0,06	290	—1,58
190	+0,02	300	—1,91
200	—0,04		

Wiebe[250]) wendet dieselbe Formel auch für das Intervall —20° bis +100° an und vergleicht die so erhaltenen Werte mit den von Chappuis direkt bestimmten Reduktionen der Thermometer aus verre dur auf das Stickstoffthermometer.

T_q	Normalglas	Verre dur
—20°	+0,153°	+0,159°
—10	+0,067	+0,067
0	0,000	0,000
+10	—0,049	—0,046
20	—0,083	—0,075
30	—0,103	—0,091
40	—0,110	—0,097
50	—0,107	—0,094
60	—0,096	—0,085
70	—0,078	—0,071
80	—0,054	—0,052
90	—0,028	—0,029
100	0,000	0,000

Die Abweichung vom Luftthermometer im Intervall 0°—100° ist nach Wiebe[251]) für Thermometer aus Thüringer Glas:

$\delta = -0{,}0000252\,(100 - t)\,t - 0{,}000000680\,(100 - t)^2 t$

englischem Glas:

$\delta = +0{,}0000605\,(100 - t)\,t - 0{,}000000684\,(100 - t^2)\,t.$

Grützmacher[252]) fand für Thermometer aus 59 III im Intervall 0—100° $\delta = +0{,}000004870\,(100 - t_q).t_q - 0{,}0000002638\,(100 - t_q)^2 t_q$; im Intervall 100—300° $\delta = -0{,}000007233\,(100 - t_q).t_q - 0{,}0000004259\,(100 - t_q)^2 t_q$; 122 III im Intervall 0—100°; $\delta = +0{,}000009348\,(100 - t_q).t_q - 0{,}00000008245\,(100 - t_q{}^2 t_q$.

Resistenzglas von Greiner und Friedrichs im Intervall 0—100° $\delta = -0{,}00003169\,(100 - t_q).t_q - 0{,}000000373763\,(100 - t_q)^2 t_q$. Bemerkenswert ist, daß beim englischen Kristallglas und beim Glase 122 III zwischen 0—100° die Quecksilberthermometer tiefer zeigen als die Gasthermometer, während sonst das Umgekehrte der Fall ist.

Die Auswertung der Formeln ergab

folgende Differenzen zwischen den Luft- und den Quecksilberthermometern:

T_q	$\delta = T - T_q$ 59 III	122 III	Resist.-Glas
0°	0,000°	0,000°	0,000°
5	—0,009	+0,001	—0,032
10	—0,017	+0,002	—0,059
15	—0,022	+0,003	—0,081
20	—0,026	+0,004	—0,098
25	—0,028	+0,006	—0,112
30	—0,029	+0,008	—0,121
35	—0,028	+0,009	—0,127
40	—0,026	+0,011	—0,130
45	—0,024	+0,012	—0,129
50	—0,021	+0,013	—0,126
55	—0,017	+0,014	—0,120
60	—0,014	+0,015	—0,112
65	—0,010	+0,015	—0,102
70	—0,006	+0,014	—0,090
75	—0,003	+0,014	—0,077
80	—0,001	+0,012	—0,063
85	+0,001	+0,010	—0,048
90	+0,002	+0,008	—0,032
95	+0,002	+0,004	—0,016
100	0,000	0,000	0,000

Für Thermometer aus 59 III

T_q	$T-T_q$	T_q	$T-T_q$
100°	0,00°	155°	—0,14
105	0,00	160	—0,18
110	0,00	165	—0,22
115	0,00	170	—0,27
120	0,00	175	—0,32
125	—0,01	180	—0,39
130	—0,02	185	—0,46
135	—0,04	190	—0,53
140	—0,06	195	—0,62
145	—0,08	200	—0,71
150	—0,11		

Lehmke[258]) verglich später Thermometer aus 59 III zwischen 100° und 200° nochmals mit dem Luftthermometer, wobei sich gegenüber Grützmachers Untersuchungen im allgemeinen Differenzen von nur 0,02° ergaben. Aus den Beobachtungen beider ergibt sich folgende Tabelle zur Reduktion von Thermometern aus 59 III auf das Luftthermometer.

T_b	$T-T_q$	T_q	$T-T_q$
100°	0,00°	151°	—0,13°
101	0,00	152	—0,14
102	0,00	153	—0,15
103	0,00	154	—0,16
104	0,00	155	—0,16

T_q	$T-T_q$	T_q	$T-T_q$
105	0,00	156	—0,16
106	0,00	157	—0,17
107	0,00	158	—0,18
108	0,00	159	—0,19
109	0,00	160	—0,19
110	0,00	161	—0,20
111	0,00	162	—0,21
112	0,00	163	—0,21
113	—0,01	164	—0,22
114	—0,01	165	—0,23
115	—0,01	166	—0,24
116	—0,01	167	—0,25
117	—0,01	168	—0,26
118	—0,02	169	—0,27
119	—0,02	170	—0,28
120	—0,02	171	—0,29
121	—0,02	172	—0,30
122	—0,02	173	—0,31
123	—0,02	174	—0,32
124	—0,03	175	—0,33
125	—0,03	176	—0,34
126	—0,03	177	—0,35
127	—0,03	178	—0,37
128	—0,04	179	—0,38
129	—0,04	180	—0,39
130	—0,04	181	—0,40
131	—0,04	182	—0,41
132	—0,05	183	—0,43
133	—0,05	184	—0,44
134	—0,06	185	—0,45
135	—0,06	186	—0,46
136	—0,06	187	—0,48
137	—0,07	188	—0,49
138	—0,07	189	—0,51
139	—0,08	190	—0,52
140	—0,08	191	—0,53
141	—0,08	192	—0,55
142	—0,09	193	—0,56
143	—0,09	194	—0,57
144	—0,10	195	—0,59
145	—0,10	196	—0,60
146	—0,11	197	—0,62
147	—0,11	198	—0,64
148	—0,12	199	—0,66
149	—0,12	200	—0,67
150	—0,13		

Die Reduktionen der Thermometer aus 16 III, 59 III und verre dur auf die international angenommene Wasserstoffskala sind nach Scheel[254]):

$$t_H - t_T = \frac{(100-t)\,t}{100^2}\,(-0{,}61859 + 0{,}0047351\,t - 0{,}000011577\,t^2)$$

$$t_H - t_{16} = \frac{(100-t)\,t}{100^2}\,(-0{,}67039 + 0{,}0047351\,t - 0{,}000011577\,t^2)$$

und

$$t_H - t_{59} = \frac{(100-t)\,t}{100^2}\,(t-0{,}31089 + 0{,}0047351\,t - 0{,}000011577\,t^2)$$

Daraus ergeben sich folgende Reduktionstafeln:

Werte von t_T—t_H in tausendstel Grad:

Grad	Einer 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	6	12	18	23	28	33	38	43	47
10	51	56	59	63	67	70	73	76	79	82
20	85	87	89	91	93	95	97	98	100	101
30	102	103	104	105	106	106	107	107	107	107
40	107	107	107	107	110	106	106	105	104	104
50	103	102	101	100	98	97	96	95	93	92
60	90	89	87	85	84	82	80	78	76	74
70	72	70	68	66	64	62	59	57	55	52
80	50	48	45	43	41	38	36	33	31	28
90	26	23	21	18	16	13	10	8	5	3
100	0									

Werte von t_{16}—t_H in tausendstel Grad.

Grad	Einer 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	7	13	19	25	31	36	41	47	51
10	56	61	65	69	73	77	80	84	87	90
20	93	96	98	100	103	105	107	109	110	112
30	113	114	115	116	117	118	119	119	119	120
40	120	120	120	120	119	119	118	118	117	116
50	116	115	114	113	111	110	109	107	106	104
60	103	101	99	97	95	94	92	90	87	85
70	83	81	78	76	74	71	69	66	64	61
80	58	56	53	50	48	45	42	39	36	33
90	30	27	24	21	18	15	12	9	6	3
100	0									

Werte von t_{59}—t_H in tausendstel Grad.

Grad	Einer 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	3	6	9	11	14	16	18	20	22
10	24	25	27	28	30	31	32	33	34	35
20	35	36	36	37	37	37	38	38	38	38
30	38	37	37	37	37	36	36	35	35	34
40	34	33	32	32	31	30	29	28	27	27
50	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17
60	16	15	14	14	13	12	11	10	9	8
70	8	7	6	5	5	4	3	3	2	1
80	1	0	0	0	—1	—1	—1	—1	—2	—2
90	—2	—2	—2	—2	—2	—2	—1	—1	—1	0
100	0									

Nach Wiebe[251]) zeigen Thermometer aus Normalglas, nachdem ihre Angaben in bezug auf Kaliber, Gradwert und Eispunkt korrigiert sind zwischen 0 und 100° vollständige Übereinstimmung innerhalb ± 0,01°, zwischen 100 und 300° innerhalb ±0,022° [250]). Thiesen, Scheel und Sell[253]) verglichen die Angaben von Thermometern aus 16 III, 59 III und verre dur (t_T) miteinander und fanden nach Anbringung sämtlicher Korrektionen folgende Abweichungen:

(Tabelle s. S. 44 oben.)

Einschlußthermometer und Stabthermometer derselben Glassorte zeigen nur dann übereinstimmende Angaben, wenn die Ausdehnung des Milchglases nicht allzusehr von der des Thermometerglases abweicht. Dies trifft für die Thüringer Gläser annähernd zu, jedoch nicht für die Jenaer Gläser mit ihrer kleineren Ausdehnung. Wiebe[259, 262]) fand für die lineare Ausdehnung der Skalengläser zwischen

0° und 100°	0,0009006
0° „ 200°	0,0018819
0° „ 300°	0,0029423

Einheit: 0,0001°.

Bei	t_{16}—t*)	t_{59}—t	t_T—t	t_{16}—t_{59}	t_T—t_{16}	t_T—t_{59}
5° und 95°	—12	—158	—12	+171	— 25	+146
10 „ 90	—23	—300	—23	+323	— 47	+277
15 „ 85	—33	—425	—33	+458	— 66	+392
20 „ 80	—41	—534	—41	+575	— 83	+492
25 „ 75	—49	—626	—49	+674	— 97	+577
30 „ 70	—54	—701	—54	+755	—109	+646
35 „ 65	—59	—759	—59	+818	—118	+700
40 „ 60	—62	—801	—62	+863	—124	+738
45 „ 55	—64	—826	—64	+890	—128	+761
50	—65	—834	—65	+899	—129	+769

*) t = der in einer der 3 Skalen gemessenen Temperatur.

Die Differenz zwischen den Angaben eines Einschluß (t') und eines Stabthermometers (t) ist

$$t' - t = T\,(100 - T).[(S-K) - (s-k)\,T)]$$

T = Temperatur
S = mittlere Ausdehnung der Skala
K = mittlere Ausdehnung der Kapillare
s = Koeffizient der Änderung von S mit der Temperatur
k = Koeffizient der Änderung von K mit der Temperatur.

Einschlußthermometer aus 16 III und 59 III mit Fußscher Skalenbefestigung zeigen zwischen 0° und 100° höher, oberhalb 100° niedriger als Stabthermometer.

T	t'—t 16 III	t'—t 59 III
10	+0,001	—0,003
20	+0,002	+0,005
30	+0,002	—0,007
40	+0,003	—0,008
50	+0,003	—0,008
60	+0,003	+0,008
70	—0,003	—0,007
80	+0,002	—0,006
90	—0,001	—0,003
100	0,0	0,0
150	—0,01	—0,02
200	—0,02	—0,07
250	—0,04	—0,13
300	—0,07	—0,21
350	—0,10	—0,32
400	—0,14	—0,44
450		—0,60
500		—0,77

Thermische Widerstandsfähigkeit: W. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Gläser, die plötzlichen Temperaturänderungen unterworfen werden, mehr oder weniger leicht springen. Die Abhängigkeit dieses Springens von der chemischen Zusammensetzung haben Winkelmann und Schott*) näher zu ergründen versucht. Durch ungleiche Erwärmung eines Glases treten Zug- und Druckspannungen auf, die, wenn sie ein gewisses Maß überschritten haben, zur Zertrümmerung des Glases führen. Da die Druckfestigkeit der Gläser immer bedeutend größer ist, als die Zugfestigkeit, so kommt hier nur letztere in Frage. Winkelmann bezeichnet als thermischen Widerstandskoeffizienten

$$W = \frac{Fz}{E.\alpha} \sqrt{\frac{K}{D.C}}$$

Fz = Zugfestigkeit
K = Wärmeleitfähigkeit
E = Elastizitätsmodul
α = linearer Ausdehnungskoeffizient
D = spez. Gew.
C = spez. Wärme.

(Tabelle s. S. 45 oben.)

Experimentell prüfte Winkelmann die thermische Widerstandsfähigkeit dadurch, daß er allseitig polierte Würfel von 2 bzw. 1 cm Kantenlänge auf eine konstante Temperatur erhitzte und dann plötzlich in kaltes Wasser tauchte, um zu erfahren, welche Maximaltemperaturdifferenz sie ertragen, ohne zu zerspringen.

Nr.	Widerstandskoeffizient × $^1/_3$ = W.$^1/_3$	Maximale Temperaturdifferenz, die ertragen wurde von Würfeln mit 2 cm Seite	mit 1 cm Seite
W 21	4,1	110,5	148,0°
W 34	4,06	—	148,0
O 802	3,56	95,5	—
S 196	3,45	84,7	103,5
O 709	3,23	78,5	103,5
O 1209	2,79	70,9	90,5
S 206	2,51	32,0	50,5
O 118	2,49	66,2	98,5
O 60	2,32	77,8	88,4
O 102	2,14	69,8	88,4
O 165	1,96	65,8	87,0
S 219	1,49	—	62,7
S 208	1,17	52,8	61,9

Nr.	Zugfestigkeit in kg pro qmm F_z	Elastizitätskoeffizient in kg pro qmm E	Kubischer Ausdehnungskoeffizient $3\alpha . 10^7$	Leitungsfähigkeit $K . 10^3$	Spez. Wärme C	Spez. Gewicht D	Thermischer Widerstandskoeffizient $\cdot 1/_3 = \frac{F}{3}$ $\frac{F_z . \sqrt{K}}{E . 3\alpha . \sqrt{C . D}}$
O 802	6,95	7296	183*)	2,267	0,204	2,370	3,56*)
S 208	3,53	5088	280	1,080*)	0,079*)	5,944	1,17*)
W 21	6,12	5474	157	1,544*)	0,169*)	2,758	4,10*)
S 196	5,76	4699	202	1,572*)	0,218	2,243	3,45*)
O 1209	7,52	7952	195*)	1,610	0,138*)	3,532	2,79*)
O 118	6,07	5389	250*)	1,365*)	0,125*)	3,578	2,49*)
O 709	8,51	6498	249*)	1,946*)	0,201*)	2,572	3,23*)
O 102	5,39	5467	248*)	1,323*)	0,118*)	3,879	2,14*)
S 219	5,56	6780	295*)	1,409	0,189*)	2,588	1,49*)
O 60	6,76	6626	265*)	1,689*)	0,179*)	2,580	2,32*)
V S 1419	6,79	6514**)	263*)	1,905*)	0,191	2,629	2,45*)
W 10	7,82	6014	368*)	1,605*)	0,189*)	2,518	2,05*)
S 206	7,63	6296	261	1,440*)	0,159	3,070	2,51*)
W 32	8,32	5862	313*)	1,404*)	0,178*)	2,668	2,47*)
O 165	5,32	5512	252*)	1,188*)	0,096*)	4,731	1,96*)
W 34	8,16	7001	183*)	2,004*)	0,206*)	2,378	4,06*)
165 III	8,35	7077	226*)	2,157	0,196*)	2,479	3,48*)
59 III	7,73*)	7260	177	2,040*)	0,205*)	2,370	3,90*)
121 III	7,75*)	7232	137	1,729*)	0,162	2,848	4,84*)
16 III	9,06*)	7543	241	2,100	0,199*)	2,585	3,18*)

*) Werte sind nicht beobachtet sondern berechnet. **) Nach [c.] S. 249.

Sieht man vom Glase S 206 ab (einen Anhalt für das abweichende Verhalten kann Winkelmann nicht geben), so zeigen die übrigen Gläser eine mit der Rechnung genügende Übereinstimmung, besonders wenn man berücksichtigt, daß ein Teil der verwandten Konstanten nicht beobachtet, sondern nur berechnet ist.

Da Gläser Druckspannung viel leichter ertragen, als Zugspannung, ist es nicht weiter verwunderlich, daß sie plötzliche Erwärmung besser vertragen als plötzliche Abkühlung. Winkelmann konnte einen 2 cm-Würfel des Glases S 208 von 15° Zimmertemperatur in ein Zinnbad von 480° tauchen, ohne daß er zersprang; während er also eine Erhitzung von 465° ohne weiteres aushielt, zersprang er schon bei einer Abkühlung von 52,8° C.

Von besonderer Bedeutung ist die thermische Widerstandsfähigkeit bei Geräteglas für Laboratorien, bei Wasserstandsgläsern und Gasglühlichtzilindern.

Mit siedendem Toluidin (etwa 200°) gefüllte Kolben des Jenaer Geräteglases 396 III vertragen noch das Eintauchen in kaltes Wasser, ohne zu zerspringen ([c.] S. 257). Kolben von 300 ccm Inhalt aus dem verbesserten Geräteglas 1447 III mit Paraffin gefüllt und auf verschiedene Temperaturen erhitzt, dann in kaltes Wasser von 15° getaucht sprangen erst bei einer Erhitzung von 210°—270° C.[31]).

Jenaer Geräteglas kann ohne Drahtnetz über einem oder mehreren Bunsenbrennern erhitzt werden ohne zu springen[30]). Bei gleicher Behandlung mit einem Fletcherbrenner sprangen von 68 verschiedenen Gefäßen nur 2. Das Fortlassen des Drahtnetzes bewirkt eine Zeitersparnis von 60 % und eine Gasersparnis von 58%.

Um die thermische Widerstandsfähigkeit von Wasserstandsgläsern unter Bedingungen, die dem praktischen Gebrauch möglichst nahe kommen, zu prüfen, bedienten sich Schott und Herschkowitsch[32]) folgendes Apparates:

Ein starkwandiges zu einer Schleife gebogenes schmiedeeisernes Rohr trägt an seinen beiden Enden einen Wasserstand, in den das zu untersuchende Rohr wie an jedem Kessel eingesetzt wird. Ferner befindet sich an dem Rohr noch ein Manometer und ein Ventil zum Ablassen des Dampfes. Der Apparat ist an einem kastenartigen Gestell angebracht, das an seiner Vorderwand ein wagrecht drehbares Röhrchen trägt, das mit einem Wasserbehälter in Verbindung steht. Durch Ziehen an einem Bindfaden kann man das Röhrchen so weit drehen, daß der Wasserstrahl gerade das Wasserstandsglas trifft, während er sonst daran vorbeigeht. Zur Prüfung von Gläsern wird der Apparat durch den

oberen Hahnkopf mit Wasser gefüllt, geschlossen und durch einen Fletcherbrenner langsam angeheizt. Von 2 zu 2 atm wird das Glas 1 sec mit Wasser bespritzt und dies bei steigendem Druck so lange fortgesetzt, bis das Glas zerspringt.

Bei dieser Prüfungsmethode ergaben sich folgende Werte.

Französisches Glas atm	Englisches (schottisches) Glas atm	Jenaer Verbund-Robaxglas atm	Jenaer Verbrennungsröhrenglas atm	Jenaer Duraxglas atm	Jenaer Durobaxglas[33]) atm	Jenaer Felsenglas 1965 atm
6	7	15	24	27	31	23

Einen großen Fortschritt für die Beleuchtungstechnik bedeutete die Einführung der Jenaer Zylinder für Gasglühlicht im Jahre 1893. Von den vielen Versuchen, um die Güte eines Zilinders zu prüfen seien hier nur die wichtigsten erwähnt. Müller[34]) berührte die Zilinder in der heißesten Zone mit einem kalten Eisenstab oder blies Luft mit 2 atm Überdruck dagegen, ohne daß ein Springen eingetreten wäre. Alsdann tauchte er Zilinder in kaltes Wasser, setzte sie naß auf den Brenner, der sogleich angezündet wurde, ohne daß Sprünge entstanden. Die heißgewordenen Zilinder vertragen sogar das Anspritzen mit kaltem Wasser oder das Eintauchen in kaltes Wasser. Auch das Schiefstellen des Brenners bis 80° und Anspritzen mit kaltem Wasser konnte den Zilindern nichts anhaben. Ein Versagen trat nur ein, wenn eine scharfe Stichflamme dauernd auf einen Punkt wirkte. Durch jahrelange Versuche ist es dem Jenaer Glaswerk gelungen auch diesen letzten Übelstand so gut wie ganz zu beseitigen. Schaller[35]) ließ auf die Zilinder eine scharf begrenzte Stichflamme einer Gebläselampe so lange einwirken, bis eine kreisförmig umschriebene Stelle des Glases erweicht war. Nach dem Erkalten wurde diese Stelle mit einem Diamant ganz schwach geritzt. Sämtliche alten Gläser erhielten bei dieser Behandlung nach einiger Zeit Sprünge, während von einer sehr großen Anzahl Suprax-Gläser nur ein einziges einen Sprung erhielt.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt[36]) hat nach dem mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 100° eine Skala für die Haltbarkeit von Beleuchtungsgläsern aufgestellt, die jedoch nur einen sehr bedingten Wert hat, da sie sich nur auf die Ausdehnung zwischen 0° und 100° stützt und ferner die thermische Widerstandsfähigkeit eines Beleuchtungsglases noch von verschiedenen anderen Eigenschaften abhängig ist.

Klasse	Linearer Ausdehnungs-Koeffizient	Bezeichnung
I	0—35.10⁷	hochhitzebeständige Beleuchtungsgläser
II	36—45.10⁷	guthitzebeständige Beleuchtungsgläser
III	46—55.10⁷	mäßighitzebeständige Beleuchtungsgläser
IV	56—65.10⁷	schwachhitzebeständige Beleuchtungsgläser
V	66.10⁷ und höher	minderwertige Beleuchtungsgläser

Hartglas.

De la Bastie[228]) war der erste, der durch plötzliche Abkühlung des Glases — „Härtung" — die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und thermische Einflüsse sehr stark steigerte. Er brachte die noch heißen oder wieder auf Rotglut erhitzten Gegenstände in ein 120° heißes Bad aus Leinöl und Talg und ließ sie darin erkalten. Die stark gesteigerte Widerstandsfähigkeit wird durch Druckspannung auf der Oberfläche hervorgerufen. Die großen Hoffnungen, die man anfangs auf dieses Verfahren setzte, haben sich nicht erfüllt, da bei diesen Gefäßen oft Selbstzertrümmerung eintrat. — Siemens (Dresden) stellte gehärtetes Tafelglas her, indem er glühend erweichtes Tafelglas zwischen 2 Metallplatten schnell erkalten ließ. — Schott[228]) stellte eingehende Versuche im Laboratorium an, um die Härtungsvorgänge genauer zu studieren. 30—100 mm lange Glaszilinder von 7—15 mm Durchmesser wurden auf einer feuerfesten Platte im Koksofen auf etwa 700, 850 und 1000° erhitzt und dann im Rübölbad bei 15°, 100° und 200° gehärtet.

„Aus diesen Versuchen ersehen wir, daß

erstens ein Glas zur Härtung um so mehr geneigt ist, je heißer es ins Bad geworfen wird, daß zweitens mit steigender Temperatur des Bades die Erfolge günstiger werden, daß drittens ein weiches Halbkristall Natron-Kalk-Blei-Glas nur wenig bessere Resultate gibt als reines Natron-Kalk-Glas, daß viertens eine geringere Erweichung des Glases eine höhere Temperatur des Bades bedingt, um eine gute Härtung zu vermitteln, daß fünftens die Hohlräume bei hellrot erhitztem Glase und geringer Badtemperatur zahlreicher und größer sind, als bei höherer Wärme des letzteren, daß sechstens böhmische Gläser der Härtung sehr schwer zugänglich sind."

Das Jenaer Glaswerk[13]) [229]) brachte 1891 für Wasserstandsgläser ein Verbund-Hartglas in den Handel, das aus 2 Gläsern von verschiedener Ausdehnung besteht. Das äußere dickere Glas mit der größeren Ausdehnung erfährt durch die Abkühlung in der Luft Druckspannung, das innere dünnere Glas mit der kleineren Ausdehnung erfährt infolge des Ausdehnungsunterschiedes ebenfalls Druckspannung, so daß ein solcher Körper in seiner Spannungsanordnung ganz dem Hartglase entspricht, ohne die lästigen Selbstexplosionen des Hartglases zu zeigen.

Erweichungs- und Erstarrungstemperatur: Da das Glas beim Abkühlen eines Schmelzflusses durch stetige Zunahme der Zähigkeit bis zum völligen Erstarren entsteht, so gibt es auch umgekehrt beim Erhitzen eines Glases keine bestimmte Temperatur, die dem Schmelzpunkt der Kristalle entspricht. Die Gläser gehen beim Erhitzen vom festen Zustande allmählich in den einer zähen Flüssigkeit über. Praktisch von Interesse ist es, den Verlauf der Verflüssigung bezüglich Erstarrung zahlenmäßig zu bestimmen, um je nach der technischen Anwendung Temperaturen festzulegen, bei denen ein deutlicher Wechsel in den Eigenschaften stattfindet.

a) Mechanische Bestimmung der Erweichung. Das in der Porzellan- und Tonwarenindustrie vielfach angewandte Verfahren von Seger beruht darauf, daß dreiseitige, nach einer Seite etwas geneigte Pyramiden von bestimmter Zusammensetzung — Kegel genannt — soweit erhitzt werden, bis sie sich eben umlegen. Dabei muß natürlich die Zeit der Erhitzung berücksichtigt werden. Das gleiche Verfahren wurde von Zschimmer[37]) angewandt, um die Schmelzbarkeit einiger optischer Gläser zu vergleichen. Er erhitzte Glaskeile von 8×8 mm Grundfläche und 30 mm Länge, die auf Sand gestellt waren, im elektrischen Ofen und erhielt folgende Resultate:

	Temperatur, bis zu welcher der Keil erhitzt wurde	Glasart	Optische Typus-Nummer	Veränderung des Keils durch die Erhitzung
1	875°	Schwerstes Barytkron	O 2122	Breit geflossen, Grundflächen erhalten
		Schwerstes Barytkron	O 2071	Breit geflossen, Grundflächen erhalten
2	810°	Schwerstes Barytkron	O 2122	Kanten stark gerundet, umgebogen
		Prismenkron	O 3832	Breit geflossen
3	800°	Schwerstes Barytkron	O 2071	Umgebogen
		Schwerstes Barytkron	O 2994	Nicht so stark umgebogen
4	800°	Borosilikatkron	O 144	Stark gerundet umgebogen
		Baryt-Leichtflint	O 583	Umgebogen nicht so stark gerundet
5	790°	Prismenkron	O 3832	Umgebogen
		Baryt-Leichtflint	O 722	Nicht so stark umgebogen
6	780°	Baryt-Leichtflint	O 722	Umgebogen
		Baryt-Leichtflint	O 583	Etwas stärker umgebogen
7	770°	Baryt-Leichtflint	O 722	Etwas umgebogen
		Schweres Bariumsilikatkron	O 211	Etwas umgebogen
8	760°	Schwerstes Barytkron	O 2122	Nicht verändert
		Schwerstes Barytkron	O 2071	Spitze umgebogen
9	760°	Prismenkron	O 3832	Umgebogen
		Borosilikatkron	O 144	Nicht so stark umgebogen
10	760°	Prismenkron	O 3832	Umgebogen
		Gewöhnliches Flint	O 118	Breit geflossen
11	710°	Extra Leichtflint	O 378	Stark umgebogen
		Prismenkron	O 3832	Wenig verändert
12	710°	Extra Leichtflint	O 378	Stark gerund. u. umgebogen
		Schwerflint	O 102	Ziemlich breit geflossen

	Temperatur, bis zu welcher der Keil erhitzt wurde	Glasart	Optische Typus-Nummer		Veränderung des Keils durch die Erhitzung
13	705°	Gewöhnliches Flint	O	118	Gebogen
		Extra Leichtflint	O	378	Gebogen
14	690°	Gewöhnliches Flint	O	118	Stark gebogen
		Gewöhnliches Leichtflint	O	569	Ziemlich breit geflossen
15	670°	Extra Leichtflint	O	378	Gebogen
		Weiches Silikatkron	O	114	Gebogen
16	665°	Gewöhnl. Flint Schmelze 4133	O	118	Gebogen
		Ähnl. Glas Schmelze 4193	O	118	Stärker gebogen
17	660°	Gewöhnliches Flint	O	118	Stark gebogen und gerundet
		Baryt-Flint	O	748	Schwach gebogen
18	660°	Barytflint	O	748	Schwach gebogen
		Fernrohrflint	O	3439	Schwach gebogen
19	665°	Gewöhnliches Flint	O	118	Stark gebogen
		Fernrohrflint	O	3439	Schwach geneigt

In ähnlicher Weise untersuchte Grenet[38]) die Abhängigkeit einer Reihe von Gläsern. Er beobachtete das Einsinken von dreieckigen Prismen (30—40 mm lang, 8—12 mm stark) und fand:

Flaschenglas von Blancy	860°
Spiegelglas von St. Gobain	800°
Borsaure	430°

Schaller [d] u. [37]) bestimmte die Erweichung an dünnen Glasfäden, die unter Belastung in einem elektrischen Ofen erhitzt werden. Von Minute zu Minute wird bei langsam steigender Temperatur beobachtet, bis die Verlängerung in einer Minute 1 mm bei $\varkappa$ Gramm Belastung auf den qmm beträgt. Diese Temperatur bezeichnet Schaller als „$\varkappa$-Gramm-Zähigkeit".

Nr.	Glasart	Zähigkeitstemperatur für die Belastung 1 g	10 g	100 g	1000 g
1	Thüringer Bleiglas von Gundelach	577°	530°	490°	450°
2	Jenaer Einschmelzröhren für Platin 397 III	671°	614°	557°	530°
3	Jenaer Normalglas 16 III	685°	638°	601°	562°
4	Jenaer Geräteglas (älteres Glas)	716°	658°	618°	580°
5	Jenaer Borosilikatglas-Thermometer 59 III	733°	679°	645°	615°
6	Jenaer Verbrennungsröhrenglas 277 III	847°	794°	747°	697°

Vesely[39]) bestimmte die Zeit, die nötig ist, um bei bestimmter Temperatur eine sich zwischen zwei Häkchen befindende Glasschicht zu durchschneiden.

Ausgehend von dem Grundglas (1) untersuchte Vesely den Einfluß von Na, K, Ca, Mg, der aus folgendem ersichtlich ist:

Nr.	Zusammensetzung Fe_2O_3 Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Wärmeleitungsfähigkeit in cm^{-1} gr sec^{-1}	Spez. Wärme
1	1,38	73,29	16,09	0,90	8,04	0,22	0,002158	0,2036
2	1,61	70,08	19,09	0,87	7,49	0,21	0,002115	0,2048
3	1,92	67,68	21,69	0,82	7,19	0,25	0,002100	0,2074
4	1,52	65,36	24,53	0,95	7,06	0,23	0,002090	0,2122
5	1,41	71,85	15,86	2,78	7,53	0,26	0,002102	0,2102
6	1,19	70,36	15,80	4,60	7,63	0,21	0,002069	0,2030
7	1,28	66,97	15,65	8,39	7,25	0,20	0,001991	0,1992
8	1,31	68,77	15,70	0,75	13,22	0,32	0,002211	0,2036
9	1,51	65,73	15,32	0,69	16,49	0,37	0,002248	0,2038
10	2,63	69,94	13,65	1,00	12,65	—	0,002243	0,2016
11	2,98	67,10	12,88	0,79	16,28	—	0,002261	0,2024
12	2,52	64,81	12,26	0,82	19,22	—	0,002283	0,2002
13	2,54	68,00	13,23	0,91	11,16	4,01	0,002142	0,2031
14	2,58	65,01	12,92	0,73	11,33	7,30	0,002107	0,2052

Arndt[40]) bestimmte die absolute Zähigkeit (η) durch Messen der Geschwindigkeit, mit der ein Platinkörper in der geschmolzenen Masse fällt.

Borsäure		$NaPO_3$	
t°	η	t°	η
750	436	643	14,2
797	277	671	9,3
845	174	702	6,7
902	115	756	4,2
975	80		
1030	64		
1090	48		
1115	35		

Dölter[41]) bestimmte nach der gleichen Methode für Diopsid bei 1300° den Wert 33.

Den umgekehrten Weg schlagen Tamman[42]) und später Greiner[43]) ein. Sie tauchen einen Stab (bei Greiner Platiniridium) in die Schmelze ein und bestimmen die Zeit, die zum Herausziehen durch ein Übergewicht bei verschiedener Temperatur notwendig ist. Die so erhaltenen Werte geben die relative Zähigkeit an. Greiner fand:

1. Die Viskosität nimmt in folgender Reihenfolge zu, wenn in Na_2SiO_3 an Stelle der gleichen Menge eingeführt wird $FeSiO_3$, $MnSiO_3$, $Fe_2(SiO_3)_3$ (bis 1 : 1), $MgSiO_3$, Ca SiO_3, $Al_2(SiO_3)_3$.
2. $K_2SiO_3 + SiO_2$ ist erheblich zäher als das entsprechende Natriumsilikat.
3. Die Zähigkeit der Schmelze $Na_2SiO_3 . SiO_2$ nimmt ab durch Zusatz von FeO, MnO, Fe_2O_3, MgO (in dieser Reihenfolge), nimmt zu durch Zusatz von CaO (bis 1 : 1), Al_2O_3 erheblich).
4. Al_2O_3 (½—5) erhöht die Viskosität.
5. SiO_2 erhöht stets die Viskosität.
6. B_2O_3 und WO_3 erniedrigt die Viskosität.

b) Elektrische Bestimmung. Beck und Stegmüller[44]) bringen als Erweichungspunkt des Glases die Temperatur in Vorschlag, bei welcher die aus dem Glas hergestellten feinen Körner beginnen sich zu einer zusammenhängenden Masse zu vereinigen und infolgedessen den elektrischen Strom zu leiten. Für Bleisilikate ergaben sich folgende Werte:

Silikate	$PbO.1SiO_2$	$PbO.2SiO_2$	$PbO.3SiO_2$	$PbO.4SiO_2$
Ohne Zusatz	480°	570°	620°	650°
Mit 5% $Na_2B_4O_7$	450°	510°	650°	590°
,, 5% B_2O_3	460°	540°	600°	—
,, 2,5% CaO	520°	590°	—	—
,, 2,5% Al_2O_3	535°	600°	630°	—
,, 5% Al_2O_3	595°	660°	700°	—

c) Optische Bestimmung. Schott[45]) bestimmte den Beginn der Erweichung an stark gespannten massiven Zilindern, die an den Enden plan geschliffen waren. Diese zeigen zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz mit mehr oder weniger farbigen Ringen (Achsenbild optisch einachsiger Kristalle) je nach dem Grade der Spannung. Diese Zilinder wurden 20 bis 24 Stdn. höheren Temperaturen ausgesetzt und vorher und nachher die Zahl der Ringe gezählt. Eine Verminderung der Ringzahl nach dem Erhitzen zeigt eine Abnahme der Spannung an, also eine dauernde Verschiebung der Glasteilchen, d. h. den Beginn der Erweichung. Auf diese Weise stellte Schott folgende Erweichungstemperaturen fest:

Flint 672	Kron 682	Kron 792	16 III	59 III
350—360°	400—410°	400—410°	400—410°	430—440°

Grenet[38]) u. [47]) bestimmte die Erweichung durch Entspannung von Glasplatten. Gespannte 4—9 mm dicke Glasplatten wurden mit Gips an der Lötstelle des Le Chatelier-Pyrometers befestigt und über einer Gasflamme erhitzt. Bis 300° ließ man die Temperatur langsam steigen, von da ab 100° in 10 Minuten. Nun wurde zwischen gekreuzten Nicols das Verschwinden der Doppelbrechung beobachtet. Als Kühltemperatur bezeichnet Grenet die Temperatur, bei der das Glas soweit erweicht ist, daß die Doppelbrechung zu verschwinden beginnt und in einem Intervall von 20° vollständig verschwindet. An den gleichen Glasplatten bestimmte Grenet die Spannungstemperatur, indem er die Glasplatten bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzte, die Gasflamme plötzlich ausdrehte und feststellte, ob Spannung sich zeigte oder nicht. Als mittlere Spannungstemperatur bezeichnet er das Mittel aus der höchsten Temperatur, auf die man das Glas erhitzen kann, ohne daß es Spannung erhält, und der niedrigsten Temperatur, bei welcher Spannung eintritt.

	Silikate										Alumo-
	Kalk-Baryt	Natron			Natron-Kalk	Natron-Bleioxyd	Natron-Kalk-Baryt	Kali-Zinkoxyd		Natron-Kali
	$2SiO_2$,5CaO .5BaO	$1Na_2O$ $12SiO_2$	$1Na_2O$ $6SiO_2$	$1Na_2O$ $2SiO_2$	2,5 SiO_2 0,46 Na_2O 0,54 CaO	2,5 SiO_2 0,46 Na_2O 0,54 PbO		$1SiO_2$ 0,25 K_2O 0,75 ZnO	$1SiO_2$ $0,5K_2O$ 0,5ZnO	
K.T.	678°	507°	518°	469°	641°	460°	518°	788°	763°	650°
Sp.T.	—	—	472°	442°	573°	390°	438°	—	—	535°

Die Spannungs- und Entspannungstemperatur verschiedener Gläser ist später von Zschimmer und Schulz[47]) [50]) in exakter Weise nochmals untersucht worden. Sie benutzten Glasstäbchen von 4 · 4 · 24 mm mit polierten Endflächen. Die Erhitzung geschah in einem elektrisch geheizten Röhrenofen, der zur Beobachtung und photographischen Aufnahme der Doppelbrechung mit einer Polarisationseinrichtung versehen war. Zur Erregung der Doppelbrechung wurde das Stäbchen im Ofen auf eine bestimmte Temperatur so lange erhitzt, bis es spannungsfrei war, sodann in ein mit Tonasbest ausgestrichenes Drahtkörbchen in Luft ausgestoßen und bei Zimmertemperatur bis zum Erkalten geschüttelt. Die dadurch entstandene Spannung wurde mit einem von Schulz besonders konstruierten Apparat gemessen. Es ergab sich, daß Kronglas 0 4417 bei 345°, das Flintglas 0 4551 schon bei 255° so plastisch ist, daß eine Abkühlung auf 20° genügt, um deutliche Spannung hervorzurufen. Die Entspannungszeit wurde so bestimmt, daß man eine Anzahl Würfel in gleicher Weise behandelte um den gleichen Spannungsgrad zu erreichen. Sie wurden dann so schnell, als es ohne Springen möglich war, in den auf bestimmte Temperatur angeheizten Ofen geschoben und die Zeit festgestellt, die zur Entspannung nötig ist. Dabei ergab sich, daß bei gleicher Temperatur zur Entspannung für das Kronglas 0 4417 viel längere Zeit nötig ist als für das Flintglas 0 4551. Z. B. braucht bei 460° ersteres 72 Minuten, letzteres 6 Minuten zur Entspannung.

Mellor, Latimer und Holdroft[46]) bestimmten den Schmp. durch Erhitzen des gepulverten Glases in einer Quarzschale unter dem Dölterschen Heizmikroskop. Als Erweichungspunkt sehen sie die Temperatur an, bei der die einzelnen Glasteilchen beginnen Kugelform anzunehmen; für Bleisilikate ergaben sich folgende Temperaturen:

% PbO	$PbO:SiO_2$		Erweichungstemp.
60,63	1 : 2,40		661
68	1 : 1,75		564
70	1 : 1,59		543
78,8	1 : 1,00		535
84,8	1 : 0,66		532
88,1	1 : 0,50		532
89,0	1 : 0,46		545
91,8	1 : 0,33		552
92,8	1 : 0,29		560
93,5	1 : 0,26		508
94,0	1 : 0,24		524
94,4	1 : 0,22		555
94,7	1 : 0,21		524
95,0	1 : 0,20		526
96,0	1 : 0,16	glas	538
		crist	577
97,0	1 : 0,11		562
99,0	1 : 0,04		540
100,0	1 : 0		877

Zschimmer[48]) [49]) [37]) bestimmte neuerdings den Erweichungspunkt durch den Übergang der Adhäsion zweier angesprengter gut plan geschliffener Glasplättchen in den Zustand der Kohäsion. Er bezeichnet als relativen „**Kohäsionspunkt**" die Temperatur, bei der bei gegebener Berührungszeit und gegebenem Druck die Kohäsion eintritt, als „**absoluten Kohäsionspunkt**" die Temperatur, bei welcher auch nach unendlich langer Adhäsionszeit eine Verschmelzung zweier ebener Glasstücke im Sinn der Kohäsion nicht mehr eintritt. Der Eintritt der Kohäsion ist sehr deutlich daran zu erkennen, daß man in reflektiertem Licht durch die polierte Oberfläche eines Plättchens einen dunklen, von Interferenzringen umgebenen Fleck sieht. Die Zeiten, innerhalb deren Kohäsion eintritt, nehmen mit abnehmender Temperatur rasch zu, z. B. ergaben sich beim Prismenkron 3832 folgende Werte:

Silikate	Borosilikate			Borate						
Natron-Kali-Kalk	Bleioxyd	Natron-Kalk	Borsäure		Natron		Zinkoxyd	Bleioxyd		
Spiegelglas v. St. Gobain	0,5 SiO_2 0,5 B_2O_3 1PbO	$2SiO_2$ 0,5 B_2O_3 0,5 Na_2O 0,5CaO		$1Na_2O$ 10,2 B_2O_3	$1Na_2O$ $3B_2O_3$	$1Na_2O$ $2B_2O_3$	1ZnO 0,67 B_2O_3	1PbO $3B_2O_3$	1PbO 2,5 B_2O_3	1PbO $1B_2O_3$
604°	445°	640°	357°	369°	395°	319°	592°	445°	530°	490°
—	—	—	—	—	—	317°	—	420°	495°	—

Kohäsionstemperatur	Adhäsionszeit
611,3°	1 min
584,7°	20 ,,
574,0°	50 ,,
566,8°	100 ,,
563,7°	3 Std.
553,0°	14 ,,
540,0°	24 ,,

Aus praktischen Gründen wird man die Adhäsionszeit möglichst kurz wählen; es ergab sich, daß 30 min genügen, um die Unsicherheit, die im Temperaturanstieg der Plättchen liegt, genügend zu beseitigen.

Glasart	Opt. Typusnummer	Schmelznummer	Kohäsionspunkt 30 min
Schwerstes Silikatflint	S 386	S 350	424,8°
Schweres Flint	O 198	O 4818	456,5°
Schweres Flint	O 41	O 5791	464,7°
Fluor-Kron	O 6309	O 6309	481,4°
Gewöhnliches Leichtflint	O 340	O 5476	483,5°
Gewöhnliches Flint	O 118	O 6280	485,6°
Schweres Flint	O 102	O 6209	492,7°
Extra leichtes Flint	O 378	O 5961	504,9°
Kron mit hoher Dispersion	O 608	O 6060	505,0°
Phosphatkron	S 367	S 433	508,8°
Schweres Barytflint	O 3269	O 5597	529,6°
Fluorkron	O 6815	O 6815	535,2°
Fernrohrflint	O 3439	O 5591	535,8°
Silikatkron	O 3453	O 5903	537,6°
Silikatkron	O 6634	O 6634	541,5°
UV-Flint	O 3248	O 6224	547,0°
Barytflint	O 748	O 6427	547,3°
Gewöhnliches Silikatkron	O 203	O 6335	554,7°
Gewöhnliches Kron	O 6660	O 6660	558,5°
Baryt-Leichtflint	O 578	O 6015	577,9°
UV-Kron	O 3199	O 4668	580,8°
Prismenkron	O 3832	O 6293	583,3°
Borosilikatkron	O 6367	O 6367	586,2°
Borosilikatkron	O 802	O 5168	603,3°
Baryt-Leichtflint	O 463	O 6536	631,6°
Schweres Bariumsilikatkron	O 211	O 5788	632,0°
Baryt-Leichtflint	O 722	O 6255	632,4°
Zinksilikatkron	O 15	O 6872	634,1°
Gelbglas	F 5899	F 5899	660,5°
Schwerstes Barytkron	O 2071	O 5930	674,0°
Schwerstes Barytkron	O 2994	O 5770	686,4°
Schwerstes Barytkron	O 2122	O 5847	693,8°

Weidert und Berndt[305a]) bestimmen für den Temperaturbereich, in welchem die Verflüssigung des Glases allmählich erfolgt, die untere und obere Grenztemperatur. Die untere Grenztemperatur bezeichnen sie als Deformationstemperatur[305]); es ist diejenige Temperatur, bei welcher sich auf der polierten Fläche eines auf die Spitze gestellten, zur Hälfte in Kieselgur eingebetteten Würfels von 25 mm Kantenlänge in 6 Stunden die ersten Eindrücke bilden. Sie ist eine Funktion der Erhitzungsdauer und Stückgröße. Die Deformationstemperatur liegt im Durchschnitt etwa 30° tiefer als die Kohäsionstemperatur und bei den Flintgläsern 40—50°, bei den anderen 70—110° höher als die Entspannungstemperatur (s. unter Spannung S. 81). Bei 50 mm Kantenlänge lag die Deformationstemperatur um 40—50° tiefer, bei 75 mm Kantenlänge trat weiter keine Änderung ein. Die obere Grenztemperatur bezeichnen sie als Fließtemperatur; es ist diejenige, bei der ein Glasstück seine Formbeständigkeit soweit verloren hat, daß es in verhältnismäßig kurzer Zeit (½ St.) mit glatter Oberfläche auseinanderfließt. Die Würfelgröße und Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Bestimmung der Deformationstemperatur. Beobachtet wurde das Herunterfließen der oberen dreiseitigen Pyramide. Die Fließtemperatur war von der Stückgröße nicht sehr abhängig, dagegen nahm sie mit wachsender Erhitzungsdauer ab.

Elastizität: Die ersten systematischen Untersuchungen über die Elastizität des Glases wurden von Winkelmann und Schott[52]) ausgeführt. Sie bestimmten an einer Anzahl Gläser den Elastizitätskoeffizient *E* nach der Königschen Methode durch Biegungsbeobachtungen. Wird ein Stab von rechteckigem Querschnitt auf zwei feste Schneiden gelegt und in der Mitte belastet, so erfährt er eine Durchbiegung, bei der sich jede Stabhälfte um einen gewissen Winkel φ dreht. Ist dieser Winkel bekannt, so berechnet sich der Elastizitätskoeffizient E aus der Formel:

$$E = \frac{3\,l^2}{4a^3\,b} \cdot \frac{P}{tgw}, \; . \; kg/qmm.$$

(l = Abstand, der beiden festen Schneiden, a = Höhe und b die Breite des Stabquerschnittes in mm, P = Belastung des Stabes in kg.)

An einigen weiteren Gläsern bestimmten sie den Elastizitätskoeffizient nach der Kundtschen Methode durch Messung der Schallgeschwindigkeit.

$$E' = \frac{U^2 . s}{9810}$$

(U = Schallgeschwindigkeit in m, s = spez. Gew. des Glases.) Weitere Untersuchungen wurden von Winkelmann[53]) (E_1) und Wandersleb[55]) (E_n) nach der gleichen Methode mit etwas abgeändertem Apparat angestellt.

(Tabelle s. S. 53 oben.)

In gleicher Weise wie bei den übrigen Eigenschaften ist auch der Elastizitätskoeffizient von Winkelmann[53]) aus der

	Werte von x für die Gruppe A	B	C
B_2O_3	—	60	25
K_2O	40	70	30
MgO	—	40	30
BaO	—	70	30
As_2O_5	40	40	40
PbO	46	—	55
ZnO	52	100	—
Na_2O	61	100	70
SiO_2	70	70	70
CaO	70	70	—
P_2O_5	—	—	70
Al_2O_3	180	150	130

Bezeichnung	Zusammensetzung Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	BaO	PbO	Li_2O
IV	—	—	70,0	—	13,5	16,5	—	—	—	—
II	16,0	—	24,0	7,0	—	—	—	53,0	—	—
X	—	6,0	46,0	8,0	—	—	—	40,0	—	—
18 III	—	9,0	52,0	—	9,0	—	30,0	—	—	—
V	—	—	54,0	—	16,0	—	30,0	—	—	—
XI	5,0	12,0	65,0	—	18,0	—	—	—	—	—
16 III	2,5	2,0	67,5	14,0	—	7,0	7,0	—	—	—
VIII	—	—	70,0	15,0	—	15,0	—	—	—	—
XIX	—	—	50,0	15,0	—	—	20,0	15,0	—	—
VII	1,8	9,3	51,0	—	—	—	27,7	—	3,7	6,5
Thür. Glas	2,11	—	68,69	5,87	7,32	15,72	—	—	—	—
XXII	—	—	66,0	14,0	14,0	6,0	—	—	—	—
17 III	5,0	—	69,0	15,0	10,5	—	—	—	—	—

Lfd.-Nr.	Fabrik-Nr.	E	E'	E_1	En	Eber.
				kg/qmm		
22 oder 2	S 205	4699	—	4906	—	4776
20	S 57	5088	—	—	—	5080
	2001	—	—	—	5121	—
	1893	—	—	—	5279	—
24	O 118	5389	—	—	—	5614
26	O 102	5467	—	5461	—	5536
21	O 658	5474	—	5468	—	5521
33	O 165	5512	—	5477	—	5284
32		5862	—	5843	—	5848
30=10	290	—	—	6014	—	6001
86	O 154	—	—	6097[3])	6106±101	6104
31	S 206	6296	—	6373	—	6180
90	V S v. Schott	—	—	6338[3])	—	6363
	1344	—	—	—	6474	—
25	O 709	6498	—	6766	—	6619
29 oder 8)	1419	6514	—	6638	—	6644
	1345	—	—	—	6506	—
	304	—	—	—	6530	—
91	O 714	—	—	6572[3])	—	6573
	278 III	—	—	—	6607±65	—
28	O 60	6626	—	6599	—	7164
27	S 219	6780	—	—	—	6780
34		7001	—	7180	—	7459
	Sp 3/4 w.[5])	—	—	—	7016	—
35 oder 7	165 III	7077	—	7314	—	7186
38=6	16 III	—	7543[1]) 7159[2])	7465	—	7796
89	O 40	—	—	7186	—	7080
	Sp[4])	—	—	—	7203	—
37	121 III	—	7232	—	—	7364
36	59 III	—	7260	—	—	7610
19 oder 5	O 802	7296	—	7563	—	7560
84	V S.	—	—	7401	zeigt starke Spannung vor dem Erwärmen	7331
85	O 211	—	—	7416[3])	—	7269
88	O 144	—	—	7461	—	7071
	246 III	—	—	—	7579±118	—
	627	—	—	—	7945± 62	—
23	O 1209	7952	—	7992	—	7511
87	O 627	—	—	7971	—	7247

[1]) Gekühltes Glas. [2]) Nichtgekühltes Glas.
[3]) Das Glas war gleichzeitig mit einem anderen zu untersuchenden Glase in dem Heizapparat untergebracht und deshalb vor der ersten Untersuchung bereits erwärmt.
[4]) Spiegelglas weiß antimonfrei.
[5]) Spiegelglas 3/4-weiß antimonfrei.

Nachwirkung 20sec	40sec	60sec	90sec	120sec	180sec	300sec	420sec	600sec	900sec	bei	Depression für 100° C
0,0011	0,0006	0,0004	0,0003	—	—	—	—	—	—	11°	0,07
0,0018	0,0008	0,0005	0,0003	—	—	—	—	—	—	3°	0,02
0,0027	0,0021	0,0017	0,0014	0,0010	0,0008	—	—	—	—	4°	0,09
0,0036	0,0024	0,0015	0,0011	0,0008	0,0005	—	—	—	—	8°	0,05
0,0036	0,0028	0,0022	0,0018	0,0014	0,0010	—	—	—	—	4°	0,09
0,0038	0,0025	0,0019	0,0013	0,0009	0,0005	—	—	—	—	12°	0,09
0,0065	0,0045	0,0033	0,0025	0,0019	0,0014	—	—	—	—	7°	0,05
0,0082	0,0057	0,0042	0,0030	0,0022	0,0014	—	—	—	—	10°	0,07
0,0085	0,0057	0,0040	0,0027	0,0019	0,0011	0,0005	—	—	—	4°	0,07
0,0088	0,0073	0,0059	0,0047	0,0037	0,0023	0,0014	—	—	—	3°	0,10
0,0106	0,0095	0,0084	0,0075	0,0066	0,0057	0,0039	—	0,0021	—	1°	0,50
0,0150	0,0138	0,0124	0,0113	0,0094	0,0085	0,0075	—	0,0054	0,0042	16°	1,05
0,0323	0,0259	0,0221	0,0185	0,0157	0,0128	0,0096	0,0079	0,0057	0,0032	8°	1,06

Zusammensetzung errechnet worden. Es machte sich jedoch nötig, die Gläser nach der Zusammensetzung in 3 Gruppen einzuteilen und für jede Gruppe besondere Koeffizienten zu berechnen.

Weidmann[56]) untersuchte durch Biegungsbeobachtungen, ob zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung Beziehungen bestehen. Er bezeichnet als „elastische Nachwirkung" den Quotient aus der zu einer bestimmten Zeit nach dem Entspannen noch verbleibenden Entfernung der Teilchen eines festen Körpers und der anfänglichen Entfernung derselben. Es ergab sich, daß bei konstanter Temperatur und bei gleicher Belastungsdauer die elastische Nachwirkung unabhängig ist von der Größe der ursprünglichen Biegung und von den Dimensionen der Stäbe innerhalb der Elastizitätsgrenze. Mit zunehmender Temperatur nimmt die elastische Nach wirkung ab. Gläser mit großer thermischer Nachwirkung haben auch große elastische Nachwirkung und umgekehrt. Kali-Natrongläser haben viel größere und langsamer verlaufende Nachwirkung als reine Kali oder reine Natrongläser; bei reinem Kaliglas ist die elastische Nachwirkung geringer als bei reinem Natronglas. Baryt und Kalk scheinen die Elastizität zu verbessern. Eine Identität beider Nachwirkungen findet nicht statt.

(Tabelle s. S. 52 u. 53 unten.)

Die elastische Nachwirkung nach verschiedenartiger Deformation (Biegung, Druck, Torsion) ist unter denselben Bedingungen nahezu gleich.

Die Abhängigkeit des Elastizitätskoeffizienten von der Temperatur wurde von Winkelmann[53]) an den gleichen Gläsern untersucht. Die ersten Beobachtungen bei Zimmertemperatur nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur ergaben einen zu großen Elastizitätskoeffizienten. Um vergleichbare Werte zu erhalten mußte das Erwärmen und Abkühlen so lange fortgesetzt werden, bis sich bei gewöhnlicher Temperatur derselbe Wert ergab. Neun der untersuchten Gläser ergaben scheinbar eine lineare Abnahme des Elastizitätskoeffizienten mit der Temperatur, bei allen übrigen nahm er scheinbar schneller ab. Es ergab sich $E_t = E_{20}\{1 - \alpha(t-20)^{\beta}\}$.

(Tabelle s. S. 55 oben.)

Winkelmann zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß das gleichzeitige Vorhandensein von Na_2O und K_2O die Änderung des Elastizitäskoeffizienten mit der Temperatur begünstigt, während Borsäure in diesem Falle abschwächend

Bezeichnung	Zusammensetzung Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	Biegung 20 sec	40 sec	60 sec	90 sec	120 sec	180 sec	bei
18 III	—	9,0	52,0	—	9,0	—	30,0	0,0036	0,0024	0,0015	0,0011	0,0008	0,0005	8°
16 III	2,5	2,0	67,5	14,0	—	7,0	7,0	0,0065	0,0045	0,0033	0,0025	0,0019	0,0013	7°
Thüringer Glas aus Geyersthal	2,11	—	68,69	5,87	7,32	15,72	—	0,0106	0,0095	0,0084	0,0075	0,0066	0,0057	1°

Bezeichnung	Dilatation 20 sec	40 sec	60 sec	90 sec	120 sec	180 sec	bei	Torsion 20 sec	40 sec	60 sec	90 sec	120 sec	180 sec	bei
18 III	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0024	0,0021	0,0018	0,0014	0,0012	9°
16 III	0,0069	0,0056	0,0045	0,0036	0,0029	0,0020	0°	—	0,0055	0,0045	0,0036	0,0031	0,0024	0°
Thüringer Glas aus Geyersthal	0,0107	0,0092	0,0085	0,0077	0,0066	0,0057	0°	—	—	—	—	—	—	—

Fabrik-Nr.	E_{20} kg/qmm	log α	log β	Höchste Temperatur
W 90 VS	—	0,61595—4	0	434°
S 205	5023	0,44871—4	0	281°
O 118	5433	0,89662—13	0,64253	413°
O 165	5494	0,63418—8	0,40114	357°
O 102	5505	0,49224—24	0,94544	340°
O 658	5606	0,45239—15	0,70586	383°
W 32	5885	0,19312—4	0	417°
290	6159	0,69552—5	0,11280	455°
O 154	6218	0,97275—10	0,49890	374°
S 206	6441	0,22967—6	0,25523	412°
1419	6650	0,40100—15	0,71706	433°
O 60	6669	0,57519—4	0	394°
O 709	6983	0,91177—5	0,06481	409°
O 714	6687	0,61805—4	0	448°
O 40	7234	0,36922—4	0	433°
W 34	7349	0,11394—5	0	482°
165 III	7524	0,54267—5	0,08213	460°
O 144	7551	0,09307—4	0	475°
W 84 VS	7564	0,09160—11	0,55261	407°
O 211	7589	0,92267—6	0,16550	427°
16 III	7649	0,43533—6	0,23175	426°
O 802	7672	0,01760—9	0,42810	482°
O 1209	8146	0,32998—5	0,09364	486°
O 627	8340	0,24797—4	0	447°

wirkt. Bleioxyd ändert die Elastizitätskoeffizienten mit der Temperatur wenig, solange man genügend weit von der Erweichungsgrenze entfernt ist.

Die Abnahmen des Elastizitätskoeffizienten mit der Temperatur sind nur scheinbare, da die Änderungen der Dimensionen der Glasstäbe und des Apparates mit der Temperatur nicht berücksichtigt sind. Die wahren Änderungen lassen sich hieraus nach der Formel

$$\frac{E'_t}{E'_0} = \frac{E_t}{E_0} \cdot \frac{l^2_t\, a^3_0\, .\, b_0}{l^2_0\, a^3_t\, b_t}$$

berechnen, wenn die Ausdehnungskoeffizienten für die entsprechenden höheren Temperaturen bestimmt sind.

E' = wahrer Elastizitätskoeffizient
E = scheinbarer Elastizitätskoeffiz.
l_t = Länge des Glasstabes bei t°
a_t = Dicke des Glasstabes bei t°
b_t = Breite des Glasstabes bei t°

Gespanntes Glas hat einen kleineren Elastizitätskoeffizienten als spannungsfreies Glas.[52])

Die in der Tabelle S. 53 mit E_n bezeichneten Werte sind von Wandersleb[55]) gefunden worden. Er hat sein Augenmerk besonders darauf gerichtet, die Stäbe durch eine Stimmgabel in besonderer Weise zu erregen und dadurch die Vorgeschichte auszuschalten, künstlich einen elastischen Normalzustand herbeizuführen. Die Normalwerte E_n waren kleiner als die sich direkt nach dem Erwärmen ergebenden Akkommodationswerte E_a. Von 6 untersuchten Antimongläsern zeigten 2 borsäurefreie ein normales Verhalten des Elastizitätskoeffizienten mit wachsender Temperatur, 4 borsäurehaltige. ein anomales, indem bei ihnen der Elastizitätskoeffizient zunahm. Bei höheren Temperaturen ließ sich durch Erregung mittels Stimmgabel kein Normalzustand herstellen, hier mußten also die Akkommodationswerte benutzt werden.

Poissonscher Koeffizient oder Elastizitätszahl: Straubel[54]) bestimmte die Elastizitätszahl μ (Verhältnis von Querkontraktion zur Längsdilatation) an einer Anzahl Gläser nach der Cornuschen Interferenzmethode.

Fabr.-Nr.	Elastizitätszahl (μ)	Fabr.-Nr.	Elastizitätszahl (μ)
1450	0,197	658	0,250
278 III	0,208	1973	0,252
2175	0,210	290	0,253
627	0,213	270	0,253
1893	0,219	2122	0,256
714	0,221	370	0,261
20	0,221	S 208	0,261
2154	0,222	1933	0,266
2106	0,222	1299	0,271
1571	0,224	S 95	0,272
709	0,226	S 185	0,273
16 III	0,228	S 196	0,274
2158	0,231	S 120	0,279
S 219	0,235	Borsäure	0,283
500	0,239	665	0,319

Die lineare Darstellung von μ mit Gewichtsprozenten hält Straubel nicht für möglich.

Härte: Die Härte der Gläser nach der Mohsschen Skala liegt zwischen 5 und 7[58]). Auerbach kommt auf Grund eingehender Versuche zu dem Ergebnis, daß die Ritzmethode für Gläser ungeeignet ist, da auch das weichste Glas das härteste ritzt. Die ersten exakten Härtebestimmungen an Gläsern hat Auerbach[57]) [58]) unter Benutzung der Hertzschen Theorie vorgenommen. Drückt eine kugelförmige Fläche auf eine ebene aus gleichem Material, so entsteht eine beiden gemeinsame Fläche, die Druckfläche, die durch eine Kreislinie begrenzt ist. Steigert man den Druck bis zur Elastizitätsgrenze, so wird bei spröden Körpern ein Sprung, bei plastischen eine dauernde Deformation eintreten. Dieser Grenzwert P_1 in kg auf den qmm des im Mittelpunkt der Druckfläche in normaler Richtung herrschenden Einheitsdrucks ist nach Hertz die Härte des betreffenden Körpers. Auerbach fand, daß die Hertzsche Härte P_1 noch abhängig ist vom Krümmungsradius (ϱ) der Kugelfläche, dagegen ist die absolute Härte $H = P_1 \sqrt[3]{\varrho}$ eine Konstante der betreffenden Substanz.

Fabr.-Nr.	H	Fabr.-Nr.	H
O 102	173	O 144	246
S 208	183	16 III	266
O 165	210	Geräteglas	267
S 206	217	O 709	272
S 205	219	O 802	274
O 40	223	290	278
O 658	244	O 1209	316

	H in kg/qmm
Spiegelglas	321
O 102	373
O 144	387
O 2994	418

Schneider[59]) bestimmte die Härte nach einer der Brinellschen Kugelstoßprobe ähnlichen Anordnung, die er als Kugelfallprobe bezeichnet (dynamische Methode). Eine gehärtete Stahlkugel von 6 mm Durchmesser fällt aus bekannter Höhe (H_1), ausgelöst durch eine Irisblende, auf die zu untersuchende Platte, von der sie wieder zurückspringt. Die Sprunghöhe (H_2) wird an einer Glasskala abgelesen und die Kugel beim Herabfallen abgefangen. Die Fallhöhe wird so lange vergrößert, bis in der Platte beim Aufschlagen ein kreisförmiger Sprung entsteht. Dann ist die Härte

$$H = 1{,}106 \sqrt[5]{\frac{H_2}{\left(\frac{32}{9}\right)^4 \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}\right)^4}}$$

H_2 = Sprunghöhe,
E_1 = Elastizitätsmodul des Stahls,
E_2 = Elastizitätsmodul des Glases.

Zugfestigkeit F_z: Winkelmann und Schott[52]) bestimmten die Zugfestigkeit an 17 Jenaer Gläsern. In gleicher Weise wie die übrigen Eigenschaften berechneten sie die Zugfestigkeit aus der Zusammensetzung. Da die Einzelbeobachtungen am selben Glas Abweichungen von 5—24% zeigen, ist für die berechneten Werte eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten.

K_2O	= 0,01	BaO	= 0,05
MgO	= 0,01	B_2O_3	= 0,065
Na_2O	= 0,02	P_2O_5	= 0,075
PbO	= 0,025	SiO_2	= 0,09
As_2O_5	= 0,03	ZnO	= 0,15
Al_2O_3	= 0,05	CaO	= 0,20

Druckfestigkeit F_D: Winkelmann und Schott[52]) bestimmten die Druckfestigkeit an folgenden 17 Jenaer Gläsern. Tabelle s. S. 57. Auch hier wurden Koeffizienten zur Berechnung der Druckfestigkeit aus der Zusammensetzung angegeben. Die Abweichungen der Einzelbeobachtungen bei demselben Glas betragen bis über 26%; die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten sind daher nicht besser zu erwarten.

K_2O	= 0,05	P_2O_5	= 0,76
CaO	= 0,2	B_2O_3	= 0,9
PbO	= 0,48	Al_2O_3	= 1,0
Na_2O	= 0,6	MgO	= 1,1
ZnO	= 0,6	SiO_2	= 1,23
BaO	= 0,62		

Berndt[68]) bestimmte die Druckfestigkeit von Spiegelglas, Borosilikatkron 516/640 der Sendlinger Glaswerke (entsprechend dem Jenaer 0 3832) und fand für Zylinder von 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe im Mittel

	kg/qcm
Spiegelglas	12 400
516/640 stark gespannt . .	15 000
516/640 sehr gut gekühlt .	14 200

Schott und Herschkowitsch[32]) bestimmten die Druckfestigkeit von gekühlten ( ) und ungekühlten Röhren von 18—20mm Außendurchmesser bei Zimmertemperatur:

Fabrik-Nr.		Zusammensetzung Al₂O₃	B₂O₃	SiO₂	Na₂O	K₂O	MgO	CaO	ZnO	BaO	PbO	As₂O₅	Mn₂O₃	P₂O₅	Zugfestigkeit Fz kg pro qmm beob.	berechn.	Differenz beob.-ber. in %
S	208	—	—	20,0	—	—	—	—	—	—	80,0	—	—	—	3,53	3,80	[illegible]
O	165	—	—	29,3	—	3,0	—	—	—	—	67,5	0,2	—	—	5,32	4,37	18
O	102	—	—	41,0	—	7,0	—	—	—	—	51,7	0,2	0,1	—	5,39	5,16	4
S	219	10,0	3,0	—	—	12,0	4,0	—	—	—	—	1,5	—	69,5	5,56	6,21	-12
S	196	18,0	69,1	—	8,0	—	—	—	—	4,7	—	0,2	—	—	5,75	5,79	1
O	118	—	—	44,2	0,5	8,0	—	—	—	—	47,0	0,2	0,1	—	6,07	5,27	13
O	658	7,0	31,0	32,75	1,0	3,0	—	—	—	—	25,0	0,25	—	—	6,12	5,98	2
O	60	—	2,7	64,6	5,0	15,0	—	—	2,0	10,2	—	0,4	0,1	—	6,76	7,06	5
VS	1419	1,0	—	67,9	16,8	—	—	—	5,8	—	8,1	0,3	0,1	—	6,79	7,38	[illegible]
O	802	5,0	14,0	71,0	10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,95	7,75	-11
O	1209	5,0	10,2	34,5	—	—	—	—	7,8	42,0	—	0,5	—	—	7,52	7,33	3
S	206	8,0	3,0	—	—	—	—	—	—	28,0	—	1,5	—	59,5	7,63	6,50	15
	290	—	—	58,7	—	33,0	—	8,0	—	—	—	0,3	—	—	7,82	7,24	7
W	34	4,5	12,0	70,2	10,3	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—	8,16	7,56	7
W	32	—	—	54,8	—	28,0	—	—	17,0	—	—	0,2	—	—	8,32	7,78	6
	165 III	3,5	—	73,8	10,5	—	—	7,0	5,0	—	—	—	0,2	—	8,35	9,19	-10
O	709	—	—	70,6	17,0	—	—	—	12,0	—	—	0,4	—	—	8,51	8,53	[illegible]

Fabrik-Nr.		Zusammensetzung Al₂O₃	B₂O₃	SiO₂	Na₂O	K₂O	MgO	CaO	ZnO	BaO	PbO	As₂O₅	Mn₂O₃	P₂O₅	Druckfestigkeit kg pro qmm Fd beob.	berechn.	Differenz ber.-beob. in %
S	208	—	—	20,0	—	—	—	—	—	—	80,0	—	—	—	60,6	63,0	-4
O	165	—	—	29,3	—	3,0	—	—	—	—	67,5	0,2	—	—	67,3	68,8	-2
	290	—	—	58,7	—	33,0	—	8,0	—	—	—	0,3	—	—	68,3	76,6	-12
S	219	10,0	3,0	—	—	12,0	4,0	—	—	—	—	1,5	—	69,5	71,7	72,0	[illegible]
W	32	—	—	54,8	—	28,0	—	—	17,0	—	—	0,2	—	—	73,9	79,2	-7
S	206	8,0	3,0	—	—	—	—	—	—	28,0	—	1,5	—	59,5	74,6	73,3	2
O	118	—	—	44,2	0,5	8,0	—	—	—	—	47,0	0,2	0,1	—	77,5	77,9	-1
S	196	18,0	69,1	—	8,0	—	—	—	—	4,7	—	0,2	—	—	81,2	87,9	-8
O	1209	5,0	10,2	34,5	—	—	—	—	7,8	42,0	—	0,5	—	—	84,0	87,8	[illegible]
O	102	—	—	41,0	—	7,0	—	—	—	—	51,7	0,2	0,1	—	84,3	75,7	[illegible]
O	60	—	2,7	64,6	5,0	15,0	—	—	2,0	10,2	—	0,4	0,1	—	91,6	90,7	[illegible]
W	34	4,5	12,0	70,2	10,3	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—	96,3[1]	—	
O	709	—	—	70,6	17,0	—	—	—	12,0	—	—	0,4	—	—	97,8	95,7	[illegible]
VS	1419	1,0	—	67,9	16,8	—	—	—	5,8	—	8,1	0,3	0,1	—	99,0	102,3	[illegible]
W	34	4,5	12,0	70,2	10,3	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—	99,3[2]	110,9	[illegible]
O	658	7,0	31,0	32,75	1,0	3,0	—	—	—	—	25,0	0,25	—	—	105,7	88,2	[illegible]
	165 III	3,5	—	73,8	10,5	—	—	7,0	5,0	—	—	—	0,2	—	112,9[2]	105,2	[illegible]
	165 III	3,5	—	73,8	10,5	—	—	7,0	5,0	—	—	—	0,2	—	113,6[1]	—	
O	802	5,0	14,0	71,0	10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	126,4	110,9	12

[1]) Schnell gekühlt. [2]) Langsam gekühlt.

Wandstärke mm	französisches at	englisches Glas at	Verbundglas at	Einschmelzröhrenglas at	Duraxglas at	Jenaer Verbrennungsröhrenglas at
2 bis 2,2	—	—	—	—	233	210
2,2 „ 2,5	—	—	233	248 (167)	—	240
2,5 „ 3,0	170	—	(212)	—	333	253 (173)
3,0 „ 3,5	—	249	—	—	—	—

Kowalski[59], c, d) bestimmte für Glas von Greiner und Friedrichs

	bei 12° kg/qmm	100°
Biegungsfestigkeit	8,794	8,701
Torsionsfestigkeit . . .	10,142	9,006

Kompressionsmodul C_p: Straubel[54]) bestimmte den Kompressionsmodul C_p nach der Formel:

$$C_p = \frac{E}{3\,(1-2\,\mu)}$$

E = Elastizitätskoeffizient
μ = Elastizitätszahl.

Fabr.-Nr.	Kompressionsmodul (Cp)	Fabr.-Nr.	Kompressionsmodul (Cp)
1893	3070	709	4030
2106	3230	290	4060
1571	3300	370	4080
S 196	3470	2158	4100
500	3510	S 219	4260
S 208	3550	270	4270
658	3650	2175	4290
2154	3660	16 III	4530
278 III	3790	627	4630
20	3790	1973	4990
714	3920	1299	5800
1450	4020	665	7520

Torsionsmodul T: Straubel[54]) bestimmte den Torsionsmodul T nach der Formel

$$T = \frac{E}{2\,(1 + \mu)}$$

E = Elastizitätskoeffizient
μ = Elastizitätszahl.

Fabr.-Nr.	Torsionsmodul (T)	Fabr.-Nr.	Torsionsmodul (T)
S 196	1840	714	2690
S 208	2020	2158	2690
1893	2120	709	2700
658	2190	278 III	2750
2106	2210	S 219	2750
500	2220	1973	2960
1571	2230	16 III	3010
370	2320	1450	3050
290	2400	2175	3080
2154	2500	665	3100
270	2530	1299	3140
20	2600	627	3290

Sprödigkeit: Als spröde bezeichnet Föppl[60]) einen Körper, der keine merklichen bleibenden Formänderungen anzunehmen vermag, ohne zu zerbrechen. Spröde Körper werden daher durch Stöße leichter zerstört, als weniger spröde, die ruhenden Lasten gegenüber von der gleichen Widerstandsfähigkeit sind. Als Maß der Sprödigkeit benutzt er die Arbeit, die nötig ist, um einen Körper durch Stoß zu zerstören. Die Widerstandsfähigkeit des geprüften Stoffes ist die gesamte Schlagarbeit auf 1 ccm. Den Durchschnittswert der Brucharbeit an verschiedenen Stücken desselben Materials bezeichnet Föppl als „Wertziffer". Die Sprödigkeitszahl ist das Verhältnis der Druckfestigkeit zur Wertziffer. Für 7 Jenaer Gläser ergab sich:

Fabr.-Nr.	Druckfestigkeit kg/qcm	Wertziffer kg/qcm	Sprödigkeitsverhältniszahl
S 389	6223	1406	4,4
Geräteglas	8910	855	10,4
O 118	6273	430	14,6
Zylindergl.	9397	404	23,3
16 III	8770	259	33,9
59 III	9380	259	36,2
S 386	4470	98	45,6

Gasdurchlässigkeit: Quincke[61]) stellte fest, daß bei einem Druck von 40—120 atm in 17 Jahren keine nachweisbaren Mengen Kohlensäure oder Wasserstoff durch ein 1,5 mm dickes Glasrohr hindurchgetrieben werden. Zenghelis[62]) kam zu entgegengesetzten Ergebnissen, indem er fand, „daß viele Gase oder Dämpfe von festen Körpern selbst bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade die Fähigkeit besitzen durch das Glas hindurch zugehen"; besonders Joddampf sollte diese Fähigkeit haben. Stock und Heynemann[63]), sowie Tollens[64]) konnten bei der Nachprüfung der Resultate Zenghelis keine Durchlässigkeit des Glases für Joddampf nachweisen. Auch Landolt[65]), auf den Zenghelis sich beruft, kann keine Durchlässigkeit des Glases feststellen. Daraufhin wiederholte Zenghelis[66]) seine Versuche

mit demselben Resultat wie früher und schließt daraus, daß die Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe mit der Struktur des Glases zusammenhängt, indem eine vielleicht äußerlich nicht bemerkbare der kristallinischen nahe kommende Struktur die Durchlässigkeit zu begünstigen scheint.

Gasabgabe und Aufnahme: Guichard[67]) untersuchte die Gasabgabe von Jenaer Röhren unter vermindertem Druck und fand in der Kälte eine nur unwesentliche Gasabgabe, bei 600° jedoch etwa 0,03 ccm = 0,05 mg auf 100 qcm. Eine auf diese Weise entgaste Röhre nimmt in der Luft in einigen Stunden etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Gasmenge wieder auf.

Diffusion: Nach Versuchen von Heydweiler und Kopfermann[82]) lassen sich geschmolzene Silber- und Kupfersalze durch Diffusion in Glas einführen; diese Art der Einführung braucht aber viel längere Zeit als die Einführung durch Elektrolyse. Kaliglas wird durch Silbersalze schwach gelblich, Natronglas bei höherer Temperatur rot gefärbt. Kupfersalze färben Kaligläser rot, Natrongläser grünlich gelb.

Schulze[107]) fand, daß Silber aus geschmolzenem Silbernitrat oberhalb 250° merklich in gewöhnliches Thüringer Glas in Form freier Ionen hineindiffundiert, dabei tritt für jedes eintretende Silberion ein Natriumatom aus und die Leitfähigkeit des Glases wird auf das 1,5 fache erhöht. Die Konzentration des Silbers im Glase nimmt mit zunehmender Tiefe geradlinig ab.

Elektrische Leitfähigkeit und elektrischer Widerstand: Alle Gläser sind bei Zimmertemperatur im trockenen Zustand elektrische Nichtleiter. Erhitztes Glas leitet die Elektrizität, wie schon Cavendish[69]) am Ende des 18. Jahrhunderts feststellte. Der Beginn der Leitfähigkeit liegt nach Bequerell[70]) bei 300°, nach Beetz[70]) bei 200—220°. Buff[71]) stellte die Abnahme des Leitungswiderstandes mit wachsender Temperatur zwischen 200 und 400° fest.

Die von Beetz[72]), Th. Gray[73]), Th. Gray, A. Gray und Dobbie[74]), A. Gray und Dobbie[75]) und Denizot[76]) bestimmten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, daß der Widerstand des Glases mit zunehmendem Natron- und Kaligehalt abnimmt, dagegen mit steigendem Blei- und Bariumgehalt zunimmt. Diese Ergebnisse wurden durch eine Untersuchung von Bollé[77]) bestätigt; weiter ergab sich, daß Borsäure den Widerstand stark vermehrt. Baumeister[78]) untersuchte eine Anzahl Gläser und fand das von Rasch und Hinrichsen aufgestellte Gesetz $\log W = \frac{v}{T} + C$ (W = spezifischer Widerstand, T absolute Temperatur, v und C Konstante) bestätigt; ferner ergab sich, daß die Gläser nach der Veränderung der Temperatur bei kurzem Stromdurchgange keine Veränderungen bezüglich ihrer Leitfähigkeit aufwiesen.

(Tabelle s. S. 60.)

Elektrolyse: Beetz[70]) war der erste, der auf Grund von Versuchen die elektrische Leitfähigkeit des erhitzten Glases als eine elektrolytische auffaßte. Den einwandfreien Nachweis, daß die Elektrizitätsleitung des festen Glases mit einer Elektrolyse verbunden ist, erbrachte Warburg[79]), indem er nachwies, daß bei einem auf 300° erhitzten Kalk-Natronglas zwischen Quecksilberelektroden das Natrium an die Kathode wandert und an der Anode sich eine schlecht leitende Kieselsäureschicht bildet. Diese Schicht gibt sich dem Auge durch die Farbe dünner Plättchen kund. Bei Verwendung von Natriumamalgan als Anode wird dieselbe Menge Natrium an die Kathode abgegeben wie von der Anode aufgenommen. Das Glas blieb vollkommen klar, es bildete sich keine natriumarme Schicht, auch sämtliche übrigen Eigenschaften des Glases waren durch die Elektrolyse nicht geändert. Tegetmeier[80]) wiederholte diese Versuche mit Kalium-, Kalzium-, Magnesium-, Aluminium-, Zink-, Zinn-, Wismut-, Gold- und Lithiumamalgam und fand, daß nur das Lithium durch das Glas wandert und wohl das Natrium teilweise ersetzt. Während durch Einführung von Natrium das Aussehen und die Eigenschaften des Glases keine Veränderung erfahren, geht der Ersatz des Natriums durch Lithium unter Bildung eines weißen, schneeartigen Lithiumglases vor sich, was sich außerdem durch schlechtere Leitfähigkeit und geringeres Gewicht zeigt. Tegetmeier stellte ferner fest, daß auch rote, grüne und blaue Gläser durch Einführung von Natrium nicht verändert werden.

Kopfermann[81]) und Heydweiler[82]) versuchten ebenfalls die Einführung einer Anzahl von Elementen in Glas durch Elektrolyse. Sie verwandten an Stelle der Amalgame an der Kathode Gemische von Kali-Natronsalpeter und an der Anode die Salze der Metalle, die sie in das Glas einführen wollten. Es gelang ihnen oberhalb 200° die Einführung von Na, K, Ba, Sr, Sn, Pb, Cu, Fe, Co, Ag, dagegen nicht diejenige von Au, U, Pt. Sie schließen aus ihren Versuchen, daß die Metalle bei ihrer Auflösung in Kieselsäure zwischen 250°

	Beobachter		t^0	in cm Ohm $\sigma \cdot 10^{-10}$	in cm Ohm $\frac{1}{\sigma} \cdot 10^{10}$
Weißes franz. Spiegelglas .	Beetz	I [1]	223°	0,003428	2910
Bouteillen grünes Glas . .	Beetz	II [1]	222,5°	0,000978	102,24
Bleiglas (Hütte v. Sigm. Merz)	Beetz	III [1]	216°	0,01774	5,63
Franz. Flaschenglas . . .	Gray	V	117°	0,707	1,414
	Gray	VIII	200°	12	0,08333
Japanisches Glas	Gray	IV	95°	12	0,08333
Japanisches Glas	Gray	III	85°	2,20	0,4545
	Gray	VII	135°	220	0,004545
Böhmischer Becher . . .	Gray	VI	193°	0,308	3,247
	Gray & Dobbie	XX	100°	85	0,0118
	Gray & Dobbie	II	100°	8400	0,000119
	Gray & Dobbie	I	100°	4700	0,000213
	Gray & Dobbie	III	100°	3868	0,000258
	Gray & Dobbie	X	100°	545	0,00183
	Gray & Dobbie	VI	100°	534	0,00187
	Gray & Dobbie	V	100°	453	0,00221
O 1948 (Typ. O 144) . .	Bollé	k [1]	200°	1,449	0,0690
O 3666 (Typ. O 846) . .	Bollé	l [1]	200°	4,186	0,0238
	Bollé	m [1]	200°	5,22	0,0168
O 1922 (Typ. O 1209)	Bollé	n [1]	200°	26,7	0,00374
Typ. O 103	Bollé	o	200°	25,4	0,00393
O 709	Denizot	I [1]	220°	0,000164	608
	Denizot	II [1]	200°	0,000379	263
V S 1419	Denizot	III [1]	200°	0,000560	178
	Denizot	IV [1]	175°	0,002107	47,4
	Denizot	V [1]	175°	0,505	0,1980
	Denizot	VI [1]	175°	2,95400	0,0338
O 60	Denizot	VII [1]	175°	4,308	0,0232
	Denizot	VIII [1]	200°	0,535	0,0186
O 3149 (Typ. O 726) . .	Denizot	IX [1]	200°	1,30	0,0769
	Denizot	X [1]	200°	3,93	0,02544
	Denizot	XI [1]	220°	2,86	0,03480
Geräteglas (396)	Baumeister		238°	0,0002298	4350
59 III	Baumeister		120°	0,0009800	1020
Uviolglas	Baumeister		250°	0,1001	9,9
Verbrennungsglas	Baumeister		250°	0,00003551	28100
Verbundglas (165)	Baumeister		252°	0,00001416	70600
397 III	Baumeister		239°	0,0000825	12120
Duraxglas	Baumeister		250°	0,00003628	27500
16 III	Baumeister		250°	0,0003855	2500

[1] Nach Baumeister.

und 450° in den kolloiden Zustand übergehen, aus dem sie bei starkem Erwärmen wieder in den metallischen zurückkehren, wobei die unedleren Metalle in Oxyde verwandelt werden.

Le Blanc und Kerschbaum[83]) fanden zwischen 250—390° die früheren Untersuchungen bestätigt. Sie fanden eine gute Übereinstimmung zwischen der aus der Zeit des Stromdurchgangs und der Stromstärke berechneten Natronmenge und der an der Kathode tatsächlich abgeschiedenen. Für die Dicke der schlecht leitenden Kieselsäureschicht ergab sich ein Wert zwischen 0,025 und 0,045 mm. Bei genügend langer Dauer und hoher Spannung würde sich Glas wahrscheinlich ganz in einen schlecht leitenden Stoff umwandeln lassen. Von dem Molekul ($Na_2SiO_3 + xSiO_2$) wandert das Na an die Kathode, und der Rest ($SiO_3 + xSiO_2$) wandert nicht an die Anode, sondern bleibt unbeweglich an seiner Stelle und zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in SiO_2 und O_2. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Natriumionen im Natronglas bei 320° ergab sich zu $1 \cdot 10^{-8}$ cm/sec/Volt. Durch Einführung von Natriumionen läßt sich der durch Elektrolyse erzeugte Stoff vollständig zu ursprünglichem Glase regenerieren. G. Schulze[84]) untersuchte Thüringer Glas bei 350° und fand, daß sich Hg, Cd, Bi, Pb, Sn, Fe, Cu, Li, Ag, K, Na, Tl in das Glas einführen lassen. Im Gegensatz zu allen bisherigen Anschauungen suchte Schulze zu beweisen, daß

Quecksilberionen die Elektrizitätsleitung in dem durch Elektrolyse in eine schlecht leitende Masse übergeführten Glase bewirken, nicht die Wanderung freier Elektronen. Ambronn[85] [86]) bestimmte an Natron-Kalk-Silikatgläsern die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes W von der chemischen Zusammensetzung und von der Temperatur zwischen 100° und 460° und fand $W = a.e^{B/T}$ (T = absolute Temperatur; a und B für die Glassorte charakteristische Konstante). Aus dem Koeffizienten der Exponentialfunktion ergab sich, daß nicht alle im Glase enthaltenen Natrium- bzw. Kalziumatome dissoziationsfähig sind, sondern daß vielmehr von je insgesamt 100 Atomen der Glassubstanz 11 Atome Na und Ca von vornherein festliegen und erst bei größerer Konzentration an Metallatomen Dissoziation und damit elektrische Leitfähigkeit auftritt, wobei besonders auffällig ist, daß für den nicht dissoziationsfähigen Anteil die zweiwertigen Ca und die einwertigen Na-Atome völlig gleichwertig sind.

Durchschlagsfestigkeit: Die elektrische Durchschlagsfestigkeit ist nach Walter[87]) die kleinste Funkenlänge in Luft — gemessen in cm zwischen Spitzenelektroden — die eine 1 cm dicke Schicht in weniger als einer Minute bei der Mehrzahl der Versuche durchbohrt.

Glassorte	f
Gewöhnliches Glas	16—18 cm
O 102	10,9 „
weißes Alabasterglas	23 „
schwarzes Alabasterglas	19 „

Isolationsvermögen. Schlechte Gläser isolieren infolge der auf der Oberfläche befindlichen Wasserhaut schlecht. Kohlrausch[88]) untersuchte verschiedene Glassorten, indem er sie zunächst wässerte, mit destilliertem Wasser abspülte und an der Sonne oder am Ofen trocknete. Nach dieser Vorbehandlung isolieren anfangs alle gut, nach einiger Zeit ist aber das Isolationsvermögen sehr verschieden.

Glasart	Luftfeuchtigkeit	Isolationsvermögen
Gehlberger Glas	40%	vollkommen
	60%	recht gut
	80%	Entladung in einigen Sekunden
Böhmisches Kaliglas	über 50%	erste Spuren von Leitung
	bis 75%	recht gut
Jenaer alkalifreies Glas	bis über 60%	vollkommen
	bei 80%	nocht recht gut

Dielektrizitätskonstante Di: Die Dielektrizitätskonstante ist gleich dem Quadrat des Brechungsindex $Di = n^2$. Die ersten Messungen wurden von Schiller[78]) ausgeführt.

λ	halbweißes Glas	Spiegelglas
6.10^6 m	4,12	6,34
$2{,}5.10^5$ m	3,31	5,38

Winkelmann[89]) versuchte den Einfluß der Zusammensetzung auf die Dielektrizitätskonstante festzustellen; er fand nur geringe Unterschiede für ganz verschieden zusammengesetzte Gläser.

Bleifreies Glas Di = 7,11
Glas mit 45% PbO Di = 7,44

Starke[91]) bestimmte für lange Wellen ($\lambda\infty$) die Dielektrizitätskonstante einer Anzahl Jenaer Gläser durch Vergleichung mit Flüssigkeiten von gleicher Dielektrizitätskonstante (s. Tabelle S. 62, 63). Löwe[92]) wiederholte die Bestimmungen von Starke für kurze und lange Wellen, um die elektrische Dispersion festzustellen. Während Thomson aus seinen Versuchen für Glas eine anomale elektrische Dispersion feststellte, behauptete Lecher das Gegenteil, nämlich eine Zunahme von Di mit abnehmender Wellenlänge. Auch Löwe fand bei allen Gläsern mit einer Ausnahme, die zweifelhaft ist, eine anomale Dispersion.

Weitere Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante für $\lambda = \infty$ liegen vor von Gray und Dobbie[75]), Denizot[76]) und Pirani[93]). Gray und Dobbie[75]) stellten bei dem Glase XXI eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur fest.

Neuerdings sind von Rubens[94]) [95]) und Jäger[90]) teils die gleichen, teils ganz ähn-

liche Gläser wie von Starke und Löwe untersucht worden. Rubens verwandte Lichtwellen von 300 μ und Hertzsche Wellen von 5,7 cm, Jäger elektrische Wellen von 10 m bis $2 . 10^6$ m ohne daß eine anomale Dispersion nachgewiesen werden konnte. Die früher beobachtete scheinbare anomale Dispersion bei langen Wellen führen sie auf eine die Glasoberfläche bedeckende leitende Flüssigkeitshaut zurück. Nach dem Entfernen durch Abkochen verschwand die scheinbare anomale Dispersion.

Nr.	Glassorte	Di	λ in m	Di mittel für $\lambda = \infty$	Beobachter
VS 3393a		4,00	∞		Pirani
VS 3393b		4,35	∞		Pirani
S 186	Boratkron	5,48	∞		Starke
S 196	Boratkron	5,05	0,75	5,53	Löwe
		5,52	∞		Löwe
		5,53-5,6	∞		Pirani
43	Uviolglas	5,66	3000	5,63	Jäger
		5,61	10		Jäger
42	Fluorkron	5,64	0,057		Rubens
O 7185		5,84	3000	5,87	Jäger
		5,89	10		Jäger
O 1948	Borosilikatkron	6,20	∞		Starke
O 2238	Borosilikatkron	6,15	0,75	6,20	Löwe
		6,20	∞		Löwe
O 3149	Opt. Glas	6,25	∞		Denizot (IX)
S 169	Phosphatkron	6,39	∞		Starke
S 218	Leichtes Phosphatkron	6,20	0,75	6,35	Löwe
		6,40	∞		Löwe
S 367	Phosphatkron	6,40	3000	6,41	Jäger
		6,43	10		Jäger
		6,28	0,057		Rubens
VI		6,41	∞		Denizot
VS 3385		6,44	∞		Pirani
O 60	Opt. Glas	6,64	∞		Denizot (VII)
VIII		6,64	∞		Denizot
VS 3386		6,67	∞		Pirani
II		6,70	∞		Denizot
VS 3380		6,73	∞		Pirani
VS 3379		6,79	∞		Pirani
1	Glas violett	6,81	3000		Jäger
		6,73	300		Jäger
		6,83	30—40	6,82	Jäger
		6,85	3000		Jäger
		6,90	10		Jäger
VS 3378		6,84	∞		Pirani
V.		6,87	∞		Denizot
X		6,95	∞		Denizot
XI		6,95	∞		Denizot
VS 3389		7,04	∞		Pirani
2	Glas weiß	7,28	3000		Jäger
		7,07	300		Jäger
		6,95	30—40	7,13	Jäger
		7,18	3000		Jäger
		7,18	10		Jäger
39	Glas weiß II	7,16	3000	7,16	Jäger
		7,16	10		Jäger
O 1542	Gewöhnliches Silikatkron	7,10	0,75		Löwe
		7,00	∞		Löwe
O 1087	Silikatkron	7,20	∞	7,14	Starke
		7,22	∞		Pirani
VS 1419	Versuchsglas	7,36	∞		Denizot (III)
38	Glas schwarz II	7,47	3000	7,39	Jäger
		7,31	10		Jäger
O 709		7,47	∞		Denizot (I)
VS 3382		7,49	∞		Pirani
XXIV	Zinksoda „Jenaglas" made by Messrs. Schott and Co.	7,54	∞		Dobbie and Gray

Nr.	Glassorte	Di	λ in m	Di mittel für λ = ∞	Beobachter
XXI	Lead potash glass made by Powell and Sons, London	7,630	∞	bei 12° C	Dobbie and Gray
		7,966	∞	bei 15° C	Dobbie and Gray
VS 3387		7,66	∞		Pirani
S 4	Boratflint	7,66	∞	7,58	Starke
		7,50	∞		Pirani
VS 3388		7,69	∞		Pirani
VS 3377		7,72	∞		Pirani
O 1469	Halbflint	7,77	∞		Starke
O 2051	Gewöhnliches Silikatflint	7,62	0,75		Löwe
(O 118)		7,78	∞		Löwe
		7,10	$1{,}2 \cdot 10^6$		Jäger
		7,02	3000	7,35	Jäger
		7,12	300		Jäger
		7,13	30—40		Jäger
		7,44	3000		Jäger
		7,45	10		Jäger
		7,33	0,057		Rubens
O 1610	Barytkron	7,81	∞		Starke
O 1580	Schw. Bariumsilikatkron	7,65	0,75	7,82	Löwe
		7,83	∞		Löwe
O 1993	Schwerstes Barytkron	7,42	0,75		Löwe
(O 1209)		7,96	∞		Löwe
		8,33	$1{,}2 \cdot 10^6$		Jäger
		8,33	3000	8,25	Jäger
		8,41	10		Jäger
XXII	Bleikaliglas Schott & Co. Jena	7,991	∞		Dobbie and Gray
S 99	Boratflint	7,63	0,75		Löwe
		8,06	∞		Löwe
O 1777	Barytflint	8,28	∞		Starke
		8,18	∞		Pirani
O 1353	Silikatflint	7,30	0,75		Löwe
(O 1266)		8,29	∞		Löwe
		7,65	$1{,}2 \cdot 10^6$		Jäger
		7,48	3000	7,86	Jäger
		7,46	300		Jäger
		7,50	30—40		Jäger
		7,91	3000		Jäger
		7,80	10		Jäger
O 1922	Schwerstes Barytkron	8,40	∞		Starke
XXII	Barytglas Schott & Co., Jena	8,50	∞		Dobbie and Gray
O 1335	Kron mit hoher Dispersion	9,13	∞		Starke
O 2074	Kron mit hoher Dispersion	7,70	0,75		Löwe
O 381)		9,14	∞		Löwe
		7,10	$1{,}2 \cdot 10^6$		Jäger
		6,71	3000	7,4	Jäger
		6,70	300		Jäger
		6,65	30—40		Jäger
		6,95	3000		Jäger
		6,81	10		Jäger
		9,55	0,057		Rubens
O 255	Schweres Flint Silikatflint S 461	16,36	3000		Jäger
		16,36	300		Jäger
		17,46	3000	16,97	Jäger
		17,7	10		Jäger
		15,60	0,057		Rubens

Reibungselektrizität: Glas wird durch Reiben mit einem Leder, auf welches Zinnamalgam aufgestrichen ist, positiv elektrisch.

Magnetische Eigenschaften: Die meisten Gläser, welche Spuren von Eisen enthalten, sind außerordentlich schwach paramagnetisch, wenn sie in Luft zwischen die Magnetpole gebracht werden.

Verhalten im polarisierten Licht: Verdetsche Konstante: Nach Faraday drehen

durchsichtige isotrope Körper die Polarisationsebene des Lichts, wenn sie in ein starkes Magnetfeld gebracht und von einem polarisierten Lichtstrahl in der Richtung der Kraftlinien durchlaufen werden.

$$R = l.Hv$$

R = Drehungswinkel in Minuten

l = Länge der durchstrahlten Schicht } absolut

H = Feldstärke } (C.G.S.)

v = Verdetsche Konstante.

Du Bois[96]) bestimmte die Verdetsche Konstante für Natriumlicht bei Zimmertemperatur für folgende Jenaer Gläser:

Typ. Nr.	Nr.		v
S 40	(S 179)	Mittleres Phosphatkron	0,0161
—	(S 204)	Boratkron	0,0163
O 60	(O 1092)	Leichtes Barytsilikatkron	0,0190
O 211	(O 1143)	Schweres Barytsilikatkron	0,0220
—	(O 1151)	Stark disperg. Silikatkron	0,0234
O 569	(O 451)	Gewöhnliches leichtes Flint	0,0317
O 102	(O 469)	Schweres Silikatflint	0,0442
O 165	(O 500)	Schweres Silikatflint	0,0608
S 57	(S 163)	Schwerstes Silikatflint	0,0888

Elektrische Absorption: Löwe[92]) bestimmte von den gleichen Gläsern, von denen er die Dielektrizitätskonstante Di bestimmte, auch die elektrische Absorption. Der Absorptionskoeffizient ε ist dadurch definiert, daß die Amplitude der elektrischen Schwingungen beim Fortschreiten um eine Wellenlänge (in der Substanz) im Verhältnis 1 : $e^{2\pi\varepsilon}$ abnimmt.

$$\varepsilon = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{Di}\sqrt{(Di\,\infty - Di).(Di - n^2)}.$$

n = optischer Brechungsexponent.

Glas		ε
O 2238	Borosilikatkron	0,035
O 1580	Schweres Bariumsilikatkron	0,06
O 2051	Gewöhnl. Silikatflint	0,06
S 218	Leichtes Phosphatkron	0,07
S 99	Boratflint	0,09
S 196	Boratkron	0,11
O 1993	Schwerstes Barytkron	0,11
O 1353	Silikatflint	0,145
O 2074	Kron mit hoher Dispersion	0,175

Verhalten gegen Radiumstrahlen: Nach Beobachtungen von Curie[97]) färbt sich gewöhnliches Natronglas durch Radiumstrahlen tief violett, bei langer Einwirkung fast schwarz, auch wenn es kein Blei enthält. Andere Glasarten färben sich gelb oder braun. Die Färbung ist ähnlich der bei Röntgenröhren beobachteten, die lange im Gebrauch sind. Die in Glasröhren hervorgerufene Färbung wird durch Erhitzen bis zu Temperaturen, die ein Leuchten veranlassen, weitgehend zerstört. Die durch Radium hervorgerufene Färbung geht nach Dölter[226]) durch ultraviolettes Licht zurück. Die Radium- und UV-Strahlen wirken bei Gläsern entgegengesetzt.

Verhalten gegen Röntgenstrahlen: Winkelmann und Straubel[98]) [99]) untersuchten 23 Glasarten auf die Durchlässigkeit gegenüber Röntgenstrahlen. Die Untersuchung der einzelnen Bestandteile ergab:

am besten durchlässig sind: Borsäure, Natronsalpeter, Soda, Tonerde.

weniger durchlässig sind: Kalisalpeter, Zinkoxyd, Sand, Pottasche,

am wenigsten durchlässig sind: Bleioxyd, Mennige, Antimonoxyd, Bariumnitrat.

Um den Einfluß der seltenen Erden auf die Röntgegnstrahlen festzustellen schmolz Schott[99]) eine Anzahl Gläser von der Zusammensetzung $8B_2O_3.60SiO_2.5{,}3Na_2O.14{,}5K_2O.2CaO.0{,}2As_2O_5$, denen er je 10% Zerium, Didym, Zirkon und Thorium zufügte; dabei ergab sich in der angeführten Reihenfolge eine Abnahme der Durchlässigkeit. Schott[100]) kam zu dem Resultat, daß dem kleineren Atomgewicht die größere Durchlässigkeit entspricht und umgekehrt. Unter Berücksichtigung der für Röntgenkolben sonst noch notwendigen Anforderungen stellte Schott ein neues Röntgenglas her; jedoch trotz sichtlicher Überlegenheit des Glases in Bezug auf Durchlässigkeit gegenüber dem Gundelachschen Glase war in der Leistung des fertigen Apparates kaum noch ein Unterschied erkennbar, da alle übrigen Eigenschaften der Röhren (z. B. Zustand des Vakuums, Stellung der Kathode, des Platinblechs usw.) von erheblich größerem Einfluß waren, als die Durchlässigkeit des Glases.

Verhalten gegen Kathodenstrahlen: Nach Wiedemann[101]) lumineszieren bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen Jenaer Borat-, schwere Silikatflint- und Phosphatgläser nur schwach, die meisten Krongläser zeisiggrün, bleihaltige Flintgläser, ganz vereinzelte Krongläser sowie Verbrennungsröhrengläser meist sehr schön blau. Ist das Glas nur schwachen Ka-

thodenstrahlen ausgesetzt, so verschwindet das grüne Licht beim Öffnen des Stromes fast momentan; wenn stärkere Kathodenstrahlen bei größerer Evakuation auftreffen, so ist das Leuchten nicht viel heller, hält aber minutenlang an. Daraus ziehen Wiedemann und Schmidt[103]) den Schluß, daß das Leuchten des Glases in einer Chemilumineszenz besteht. Die gleichen Gläser zeigten eine sehr starke Thermolumineszenz (Lichtentwicklung eines Körpers nach vorheriger Belichtung beim Erhitzen weit unter der Glühtemperatur), die jedoch in einer Woche verloren war. Weiches, bei gewöhnlicher Temperatur durch Kathodenstrahlen grün leuchtendes Glas leuchtet bei 200° bläulich, wie hartes Glas[104]). Bei der Bestrahlung mit starken Kathodenstrahlen hält das Leuchten bis 300° an, jedoch hört bei etwa 200° das Nachleuchten auf. Bei tiefen Temperaturen bis etwa —80° wird das grüne Licht weißer, das Nachleuchten länger. Nach Gehrcke und Reichenheim[102]) erzeugen nur schnelle Kathodenstrahlen grüne Phosphoreszenz auf Glas, langsame dagegen rotes und blaues Leuchten. Später gelang es Reichenheim[105]) auch mit direkt von der Kathode ausgehenden Kathodenstrahlen auf Glas blaue Fluoreszenz zu erzeugen.

Akustische Eigenschaften:

Schallgeschwindigkeit in Glas in m/sec

	Beobachter
5060	Kundt[108]);
5151	Stefan[109]);
5196	Warburg[110])

Optische Eigenschaften: Einen Überblick über die Entwicklung der optischen Glasschmelzerei gibt Czapski[224]). Der erste Versuch zur Verbesserung der optischen Eigenschaften des Glases wurde von Fraunhofer und Guinand unternommen. Im Jahre 1834 nahm der englische Geistliche Harcourt später mit dem Physiker Stokes dasselbe Problem noch einmal in Angriff. Erst Abbe und Schott[181]) sahen ihre im Jahre 1881 begonnenen Arbeiten von Erfolg gekrönt. Ein weißes für optische Zwecke verwandtes Glas soll möglichst viel Licht durchlassen und für sämtliche Strahlenarten möglichst gleich durchlässig sein. Das Licht erleidet beim Durchgang durch eine planparallele Platte außer durch die Absorption noch durch die Reflexion an der Eintritts- und Austrittsfläche Intensitätsverluste.

J = 1; Intensität des auffallenden Lichtes.
J_1 = Intensität des durch die erste Fläche hindurchgegangenen Strahls.
J_2 = Intensität des durch die zweite Fläche hindurchgegangenen Strahls.
n = Brechungsexponent des Glases.

Bei senkrechter Inzidenz ist

$$J_1 = 1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

$$J_2 = J_1^2 \frac{1}{1-(1-J_1^2)} = \frac{J_1}{2-J_1}$$

(für sehr kleine Werte von $1-J_1$ ergibt sich $J_2 = J_1^2$) für alle in einer Richtung polarisierten Strahlen. Die Gesamtheit des durchgehenden Lichtes erhält man erst, wenn man auch für den anderen senkrecht dazu polarisierten Strahl die durchgehende Menge berechnet und beide Resultate addiert hat. Nach Krüß[182]) ergeben beim „Dense Flint" (n_E = 1,62888) für verschiedene Einfallswinkel (φ) die Intensitäten der durch die beiden Flächen gehenden Lichtstrahlen.

φ =	0°	30°	45°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°
J_1 =	0,943	0,941	0,932	0,891	0,858	0,808	0,728	0,596	0,377	0,000
J_2 =	0,892	0,889	0,873	0,803	0,751	0,678	0,572	0,425	0,232	0,000

Daraus ersieht man, daß selbst bei senkrechtem Auftreffen auf eine planparallele Platte 11° des auffallenden Lichtes durch Reflexion verloren gehen.

Der Reflexionslichtverlust durch dieselbe planparallele Platte bei senkrechtem Auftreffen der Strahlen für die verschiedenen Teile des Spektrums beträgt

	A	B	C	D	E	F	G	H
n	1,6122	1,6157	1,6175	1,6224	1,6289	1,6347	1,6461	1,6562
J_1	0,945	0,945	0,944	0,944	0,943	0,942	0,940	0,939
J_2	0,896	0,895	0,894	0,894	0,892	0,890	0,887	0,885

Der Lichtverlust durch Reflexion nimmt also nach dem violetten Ende wenig zu.

Nach dem Lambertschen Gesetz bleibt von der Intensität J beim Durchgange durch einen Körper von der Dicke d infolge Absorption die Lichtstärke $J' = J . a^d$; der Absorptionskoeffizient a ist für die verschiedenen Strahlen verschieden.

$J' = J . e^K . d$ (K = Absorptionskonstante)
$a = e^K$

Rubens[183]) bestimmte die Absorptionskonstante für ultrarote Strahlen an folgenden Jenaer Gläsern:

Wellenlänge in μ	0,7	0,95	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1
Flintglas											
S 163	0,00	—	0,02	—	0,01	—	0,01	—	0,06	0,25	0,51
O 500	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00	0,01	0,08	0,30	0,63
O 469	0,00	—	0,02	—	0,01	0,02	0,02	0,03	0,11	0,41	0,69
O 451	0,00	—	0,01	—	0,02	0,05	0,08	0,18	0,25	0,62	1,09
Kronglas											
O 1143	0,02	—	0,03	—	0,05	0,07	0 11	0,17	0,34	0,75	1,31
O 1151	0 02	—	0,01	0,01	0,02	0,06	0,11	0,23	0,29	0,79	1,15
S 204	0,00	0,01	0,06	0,10	0,16	0,21	0,37	0,85	1,25	1,73	—
O 1092	0,01	0,04	0,05	0,01	0,01	0,09	0,20	0,34	0,51	0,73	1,24
S 179	—	0,02	0,05	0,10	0,18	0,40	0,71	0,14	1,69	—	—

Die Absorption der strahlenden Wärme untersuchte Zsigmondy[184]) an folgenden Gläsern:

Bezeichnung des Glases	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	ZnO	PbO	As_2O_3	Mn_2O_3	Dicke des Glases in mm	Durchgelassene Wärme in % der totalen Strahlung Wärmequelle: Argandbrenner
709	—	70,5	17,0	—	12,0	—	0,4	0,06	7,7	63,14
1118	—	67,06	16,0		3,6	13,0	0,25	0,09	7,73	62,90
161 III	12	64,00	26,0		—	—	—	—	8,00	62,15
164 III	17	55,0	28,0		—	—	—	—	7,6	58,90
694	—	44,23	8,5		—	46,9	0,3	0,07	7,5	59,45
Spiegelglas	—	—	—	—	—	—	—	—	7,52	62,50
Schweres Barytkron										
I	—	—	—	—	—	—	—	—	7,60	61,04
II	—	—	—	—	—	—	—	—	7,67	58,40

Daraus ergibt sich, daß die Diathermanität selbst so verschieden zusammengesetzter Gläser nur wenig voneinander abweicht, wenn sie eisenfrei sind. Durch Zusatz von 1% Eisenoxydul ging die Diathermanität einer 8,5 mm dicken Platte von etwa 60% auf 0,75% zurück, durch Zusatz von 2% Eisenoxydul sogar auf 0,0%; Eisenoxyd hatte keine besondere Wirkung. Von besonderer Bedeutung für die Photographie und Astronomie ist die Lichtdurchlässigkeit optischer Gläser im sichtbaren und im ultravioletten Teile des Spektrums. Eine Übersicht über die älteren Arbeiten findet sich bei Krüß[182]), [185]). Chardonnet[186]) bestimmte an 6 mm, Schjerning[187]) an 8 mm dicken Platten den Beginn der Absorption (λ_1) und die Wellenlänge λ_2, bei der jede Wirkung auf Bromsilber aufhört.

Typus	Fabrik-Nr.	λ_1	λ_2	Beobachter
Extra schweres Flint.-Feil	1505	355	350	Chardonnet
Schweres Flint.-Feil	1481	340	330	Chardonnet
Leichtes Flint.-Feil	1472	325	315	Chardonnet
Leichtes Flint.-Chance		320	310	Chardonnet
Leichtes Kron Flint.-Feil	{ 1478 1502 }	315	305	Chardonnet
Leichtes Kron		305—315	300	Chardonnet
KNaPb-Borosilikat-Feil	1035	332	328	Schjerning
KNaPb-Borosilikat-Feil	1271	317	313	Schjerning
KNaCaPb-Borosilikat-Feil	1331	339	334	Schjerning
KNaCaPb-BorosilikatFeil	1332	332	328	Schjerning
KNaCaPb-Borosilikat-Feil	1334	349	344	Schjerning
KNaPb-Borosilikat-Feil	1367	334	331	Schjerning
KNaCaPb-Borosilikat-Feil	1371	334	331	Schjerning
KNaP-Borosilikat-Feil	1378	325	317	Schjerning
KNaP-Borosilikat-Feil	1381	326	322	Schjerning

Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	ZnO	BaO	PbO	As_2O_3	Mn_2O_3	P_2O_5
		21,9		—	—	—	78,0	0,1	—	
		29,26	—	3,0			67,5	0,2	0,04	
		40,0	0,5	6,5	—	—	52,6	0,3	0,09	—
	—	53,7	1,0	8,3	—	—	36,6	0,3	0,06	—
	4,5	47,83	1,0	7,5	10,3	28,5	—	0,3	0,07	—
		68,7	15,7	—	2,0	—	13,3	0,2	0,1	—
18,0	63,75		8,0	3,5	—	3,5	3,0	0,25	—	—
	2,5	65,4	5,0	15,0	2,0	9,6	—	0,4	0,1	—
8,0	3,0	—	—	—	—	28,0	—	1,5	—	59,5

Eder und Valenta[188]) bestimmten an 1 und 10 mm dicken Platten aus Jenaer Gläsern die Werte λ_1 und λ_2; dabei ergab sich, daß die Absorption mit zunehmender Glasdicke im Ultraviolett bei allen Flintgläsern schneller zunimmt als bei den Krongläsern und zwar bei ersteren um so mehr, je mehr der Bleigehalt wächst.

Fabrik-Nr.	Typus	1 mm dick λ_1	1 mm dick λ_2	10 mm dick λ_1	10 mm dick λ_2
154	Gewöhnliches Silikatleichtflint	304	300	330	323
103	Gewöhnliches Silikatflint	314	301	340	328
522	Barytleichtflint	303	298	324	318
499	Gewöhnliches Silikatkron	300	295	325	320
608	Kron mit hoher Dispersion	290	285	320	314
225	Leichtes Phosphatkron.	275	249	314	307
545	Gewöhnliches Zinksilikatkron	285	277	321	315
245	Barytsilikatkron.	285	276	322	316
560	Englisches Hard Crown	296	279	325	320

Vogel und Müller[189]) bestimmten die Durchlässigkeitsfaktoren für 3 Gläser, die Krüß[185]) auf 100 mm Glasdicke umrechnete:

λ $\mu\mu$	Kron, farblos D = 2,32	Leichtes Flint farblos D = 3,22	Schweres Flint blaßgelb D = 4,35
680	0,516	0,650	0,475
640	0,511	0,682	0,437
600	0,505	0,676	0,380
560	0,496	0,632	0,335
520	0,487	0,576	0,342
500	—	—	0,342
480	0,476	0,564	0,305
460	—	—	0,209
440	0,465	0,556	0,087

Beim Kronglas findet also die Absorption kontinuierlich statt, während das schwere Flint bei $\lambda = 560\,\mu\mu$ einen Absorptionsstreifen zeigt.

Vogel[190]) bestimmte die Absorption für 100 mm von 5 Jenaer Gläsern für den sichtbaren Teil des Spektrums ($\lambda = 677$ bis $436\,\mu\mu$) und für das Ultraviolett ($\lambda = 434$ bis $375\,\mu\mu$).

λ $\mu\mu$	Absorptionskoeffizient a: Flint O 340	Flint O 102	Flint O 93	Kron O 203	Kron O 598
677	0,939	0,794	0,943	0,903	0,860
580	0,878	0,829	0,903	0,872	0,818
535	0,907	0,808	0,879	0,898	0,792
503	0,880	0,782	0,871	0,872	0,776
477	0,880	0,700	0,899	0,860	0,771
455	0,834	0,663	0,807	0,822	0,770
436	0,680	0,566	0,714	0,806	0,797
434	0,569	0,502		0,667	
419	0,411	0,463		0,611	
400	0,614	0,167		0,695	
390	0,456	0,025		0,583	
375	0,388	—		0,583	

O 340 und O 203 zeigen demnach je ein Absorptionsband bei $\lambda = 419\,\mu\mu$. Im allgemeinen wächst die Absorption nicht kontinuierlich mit abnehmender Wellenlänge, sondern bleibt über längere Spektralbereiche nahezu konstant, um dann sprungweise zuzunehmen. Es tritt so, zumal bei Glasdicken über 100 mm, ein fast plötzliches Aufhören der Lichtdurchlässigkeit auf.

Pflüger[191]) bestimmte für 10 mm dicke Platten verschiedener Jenaer Gläser die absorbierte Strahlung für $\lambda = 357$ bis $640\,\mu\mu$.

Wellenlänge in $\mu\mu$	auf 1 cm Glasdicke absorbierte Strahlung in Prozenten 357	388	415	442	500	640
1. Borosilikatkron O 2831 (144)	4,7	2,5	1,2	—	0,7	0,5
2. Kalksilikatkron O 3309 (60)	3,4	2,5	1,8	1,4	0,5	0,3
3. Schwerstes Barytkron O 3192 (1209) . .	35	9,8	5,2	3,4	2,5	1,6
4. Fernrohrflint O 3083 (2001)	49	30	12	3,6	0,7	0,7
5. Barytleichtflint O 2717 (602)	9	6	2,7	—	1,6	—
6. Barytleichtflint O 3131 (578)	18	8,6	2,5	2,1	0,9	0,5
7. Gewöhnliches Silikatflint O 3234 (103) . .	28	9,6	4,1	—	0,0	0,0
8. Schwerstes Silikatflint O 3096 (102) . . .	41	28	6,9	—	0,9	0,5

Krüß[185]) bestimmte für 10 Jenaer Gläser, die am häufigsten in der Optik wissenschaftlicher Instrumente Verwendung finden, die Durchlässigkeitsfaktoren (Absorptionskoeffizienten) für 1, 10 und 100 mm Dicke.

Nr.	Typus	Bezeichnung	nD	ν	spez. Gew.	Färbung
3094	O 144	Borosilikatkron	1,5100	64,0	2,47	farblos
2900	O 2388	Fernrohrkron	1,5254	61,7	2,85	grau-grünlich
2990	O 60	Kalksilikatkron	1,5179	60,2	2,49	farblos
3046	O 1209	Schwerstes Barytkron . .	1,6112	57,2	3,55	gelb-bräunlich
1800	O 722	Barytleichtflint	1,5797	53,8	3,26	gelb-bräunlich
2572	O 846	Barytleichtflint	1,5525	53,0	3,01	farblos
3111	O 1266	Barytleichtflint	1,6042	43,8	3,50	grünlich-gelb
3013	O 748	Barytflint	1,6235	39,1	3,67	grünlich-gelb
2563	O 919	Gewöhnl. Silikatflint . .	1,6315	35,7	3,73	grünlich-gelb
2625	O 192	Schweres Silikatflint. . .	1,6734	32,0	4,10	gelblich

λ in $\mu\mu$	Durchlässigkeitsfaktoren A^{100} für 100 mm Glasdicke 480	468	448	434	425	415	406	396	384	361	347	330	309
	0,95	0,94	0,93	—	0,94	0,84	—	0,87	0,75	0,60	0,29	0,01	0
	0,93	0,91	0,81	—	0,74	0,72	0,70	0,82	0,63	0,55	0,19	0	—
	0,97	0,93	0,92	—	0,83	—	—	0,82	0,78	0,60	0,38	0,07	0
	—	—	—	—	0,70	—	—	0,54	0,33	0,13	0	—	—
	—	—	—	0,73	0,67	0,70	0,77	0,74	0,59	0,19	0,02	0	—
	0,96	0,94	0,89	—	0,80	0,76	—	0,88	0,72	0,61	0,29	0,02	0
	0,94	0,86	0,79	—	0,68	—	—	0,49	0,23	0,02	0	—	—
	0,94	0.87	0,79	—	0,61	—	—	0,42	0,18	0,01	0	—	—
	0,94	0,95	0,83	—	0,67	—	—	0,56	0,22	0,01	0	—	—
	0,89	0,83	0,63	—	0,37	—	—	0,06	—	—	—	—	—

λ in $\mu\mu$ 434	Durchlässigkeitsfaktoren A^{10} für 10 mm Glasdicke 425	415	406	396	384	361	347	330	309	Durchlässigkeitsfaktoren A^{1} für 1 mm Glasdicke 384	361	347	330	309
—	0,993	0,982	—	0,986	0,972	0,950	0,88	0,65	0,08	—	0,995	0,988	0,957	0,78
—	0,970	0,968	0,964	0,980	0,955	0,942	0,85	0,53	0	—	0,994	0,983	0,938	—
—	0,982	—	—	0,981	0,975	0,949	0,91	0,77	0,03	—	0,995	0,991	0,974	0,70
—	0,965	—	—	0,941	0,894	0,65	0,28	0,07	0	0,989	0,958	0,88	0,76	—
0,969	0,961	0,965	0,974	0,971	0,948	0,849	0,66	0,32	0,01	0,995	0,984	0,959	0,89	0,65
—	0,978	0,973	—	0,987	0,968	0,952	0,88	0,66	0,02	—	—	0,988	0,959	0,69
—	0,963	—	—	0,931	0,865	0,68	0,46	0,06	0	0,986	0,962	0,925	0,75	—
—	0,952	—	—	0,917	0,84	0,61	0,41	0,03	0	0,983	0,952	0,92	0,71	—
—	0,961	—	—	0,944	0,86	0,66	0,30	0,05	0	0,985	0,959	0,89	0,74	—
—	0,905	—	—	0,76	0,58	0,16	0,01	0	—	0,947	0,83	0,64	0,33	—

Alle diese Untersuchungen ergeben, daß Strahlen unterhalb 305 $\mu\mu$ in 1 cm dicker Glasschicht von den bestdurchlässigen Krongläsern fast vollkommen absorbiert werden, während Flintgläser schon für größere Wellen undurchlässig sind. Von Zschimmer[193]) wurden nach einem besonderen Verfahren Gläser hergestellt, deren Durchlässigkeit bis 253 $\mu\mu$ reicht. 10 mm dicke Platten lassen bei 305 $\mu\mu$ noch 50% durch, 1 mm dicke bei 280 $\mu\mu$ noch 50%.

			n_D	ν
	UV Kron	3199	1,503	64,4
	UV Flint	3248	1,533	55,4
	UV Flint	3492	1,533	55,2
Schwerstes	UV Flint S	249	1,653	51,4

Diese Gläser werden für Quecksilberdampflampen, mikroskopische Zwecke (Objektträger und Deckgläser) und astronomische Objektive angewandt; bei letzteren besteht der Vorteil der Anwendung darin, daß man eine größere Zahl von Sternen und feinere Einzelheiten als bei gewöhnlichen Objektiven erhält.

Den Einfluß der einzelnen Elemente auf die Ultraviolettdurchlässigkeit erkennt man aus folgenden Versuchsschmelzen Zschimmers[193]). Am besten sind reine Borsäure und Kieselsäure; Na_2O absorbiert stärker als K_2O, besonders stark PbO.

Glasnummer	Chemische Zusammensetzung aus der Synthese berechnet	Wellenlänge bis zu welcher das Glas durchlässig war und Glasdicke
VS 1450	B_2O_3	186 in 3 mm ausgezeichnet
VS 1456	85 B_2O_3 15 Na_2O	186 ,, 3 ,, schwach
VS 2161	74 ,, 26 ,,	226 ,, 3 ,, gut
VS 2164	70 ,, 30 ,,	275 ,, 2 ,, gut
VS 1676	79 ,, 21 K_2O	199 ,, 3—4 mm schwach
VS 1453	41 ,, 59 ZnO	245 ,, 3 mm gut
VS 1677	57 ,, 43 BaO	210 ,, 3 ,, schwach
VS 2159	50 ,, 50 ,,	231 ,, 4 ,, gut
VS 1674	64 ,, 12 Na_2O 12 K_2O 12 BaO	245 ,, 2 ,, gut
VS 1675	40 ,, 55 BaO 5 Al_2O_3	280 ,, 3 ,, gut
VS 2938	25 ,, 65 BaO 10 Al_2O_3	280 ,, 5 ,, schwach
VS 1671	66 ,, 30 CaF_2 4 Al_2O_3	226 ,, 3 ,, gut
VS 1700	56 ,, 40 CaF_2 4 Al_2O_3	257 ,, 3 ,, gut
VS 2524	40 ,, 60 BaF_2	257 ,, 2½ mm gut
VS 2022	40 ,, 50 BaO 10 PbO	346 ,, 3½ ,, gut
VS 2139	22 ,, 58 SiO_2 5 Na_2O 15 K_2O	275 ,, 4 mm gut
VS 2944	25 ,, 15 SiO_2 15 ZnO 45 BaO	275 ,, 5 ,, schwach
VS 2191	78 SiO_2 22 K_2O	245 ,, 3 ,, schwach
VS 2182	68 SiO_2 32 K_2O	257 ,, 3 ,, gut

Absorption in Farbgläsern: Die Färbung der Farbgläser wird erzeugt

1. durch Oxyde oder Silikate von Metallen, deren wässrige Salzlösungen gefärbt sind.
2. durch Sulfide, Selenide.
3. durch kolloidale Metalle.

Die Farbe des Glases hängt nicht nur vom Gehalt an Farbstoff ab, sondern sie kann auch je nach der Zusammensetzung des Glases und je nach der Behandlung der Schmelze beim Abkühlen wechseln. Letzteres ist besonders bei den durch kolloidale Metalle gefärbten Gläsern der Fall. Bei rascher Abkühlung sind sie farblos, bei langsamer Abkühlung oder beim Wiederanwärmen bis nahe an die Erweichung entwickelt sich von einzelnen Stellen ausgehend die Färbung (Anlauffarbe).

Die verschiedenen Färbungen werden durch folgende Zusätze zu geeigneten Gläsern und bei richtiger Behandlung erhalten:

Rot: durch Kupferoxydul (Kupferrubin), Gold (Goldrubin), Selen und Schwefelkadmium (Selenrubin), Selen und Selenide (rosa).

Gelb: durch Kadmiumsulfid, Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden, Uranoxyd, Nickeloxyd (in Natrongläsern), Kohle, Eisenoxyd, Zeroxyd, Silber.

Grün: durch Chromoxyd, Eisenoxydul, Uranoxyd.

Blau: durch Kobaltoxyd, Kupferoxyd (grünlich).

Violett: durch Nickeloxyd (Kaligläser), Manganoxyd.

Grau: durch Mangan, Eisen- und Kupferoxyd.

Schwarz: durch Fe_3O_4, durch eine Mischung von Mangan-, Kobalt- und Kupferoxyd.

Zsigmondy[207]) bezeichnet als Bunsenschen Extinktionskoeffizienten (E) den

auf die Glasoberfläche aufgetragen und im Muffelofen bis zur Erweichung des Glases erhitzt wird. Nach dem Abwaschen bleibt die Färbung im Glas zurück. Die Lasurfärberei wird hauptsächlich beim Silber angewandt. Die Silbersalze gehen als Oxyd in Lösung und werden durch Reduktionsmittel zu metallischem Silber reduziert, das in kolloidaler Form gelöst eine gelbe Farbe erzeugt. In gleicher Weise läßt sich auch Kupferoxyd ins Glas bringen. Durch nachfolgende Reduktion tritt intensive Färbung ein.

Zsigmondy[215]) wandte für kleine Gegenstände auch folgendes Verfahren an: Er schmilzt Phosphorsalz mit Silbernitrat zusammen und taucht das vorher möglichst heiß gemachte zu lasierende Glas in die Schmelze. Die Gelbfärbung läßt sich während des Eintauchens beobachten und wenn die richtige Farbe erreicht ist durch rasches Abkühlen fixieren. Das anhaftende Phosphorsalz springt beim Erkalten ab und läßt sich durch Wasser ablösen. Als geeignet zum Lasieren erwiesen sich nach beiden Verfahren nur Gläser, in denen reduzierende Substanzen vorhanden sind, ohne daß die sonstige Zusammensetzung wesentlich von Einfluß gewesen wäre.

Die Bedeutung der Farbgläser liegt in ihrer Anwendung als Lichtfilter und als Neutralgläser. Erstere sollen einzelne Teile des Spektrums möglichst ungeschwächt hindurchlassen, andere aber vollständig absorbieren, letztere sollen alle Teile des Spektrums möglichst gleichmäßig absorbieren. Zsigmondy und Grebe[219]) geben folgende Darstellung der Absorptionsspektren der Jenaer Farb- und Neutralgläser.

Lfd. Nr.	Art des Glases	Fabr.-Nr.	Farbe des Glases (Nuance)	Farbe und Lage des vom Glase nicht absorbierten Teiles des Spektrums, das Glas läßt durch	Dicke der untersuchten Glasplatte in mm
1	Kupferrubinglas	2728	tiefrot	nur Rot bis $\lambda = 0{,}6\,\mu$	1,7
1a	Goldrubinglas . .	459 III	rot	Rot, Gelb, in dünner Lage auch Blau und Violett	
2	Uranglas	454 III	hellgelb	Rot, Gelb, Grün bis E b; in dünner Schicht auch Blau	16
2a	Uranglas	455 III	hellgelb, stark fluoreszierend		
3	Nickelglas	440 III	hell gelbbraun	Rot, Gelb, Grün, letzteres geschwächt, auch stark geschwächtes Blau	11
4	Chromglas . . .	414 III	gelbgrün	Gelbgrün, Absorption nahe mit der des Zettnow-Filters übereinstimmend	10
4a	Chromglas . . .	433 III	grünlichgelb	Rot und grün; von $\lambda = 0{,}65$ bis $\lambda = 0{,}50\,\mu$	5
4b	grünes Kupferglas	431 III	grün	Grün, gelb etwas Rot und Blau	2—3
5	Chromglas . . .	432 III	gelbgrün	Gelbgrün, etwas Rot	2,5
6	Kupfer-Chromglas	436 III	grasgrün	Grün	5
7	Grünfilter	437 III	dunkelgrün	Grün	5
8	Grünfilter	438 III	dunkelgrün	Grün	5
10	Kupferglas . . .	2742	blau wie $CuSO_4$	Grün, Blau, Violett	5—12
11	Blauviolettglas	447 III	blau wie Kobaltglas	Blau, Violett	5
	Blauviolettglas .		blau wie Kobaltglas	Blau, Violett, geschwächtes Blaugrün, kein Rot	2—5
12	Kobaltglas. . . .	424 III	blau	Blau, Violett u. das äußerste Rot	4—5
13	Nickelglas	450 III	dunkelviolett	Violett zwischen G. u. H. und das äußerste Rot	6
14	Violettglas . . .	452 III	dunkelviolett	Violett zwischen G. u. H. etwas geschwächt	7
15	rauchgraues Glas .	444 III	grau, ohne erkennbare Nuance	alle Teile des Spektrums geschwächt	0,1—8
16	rauchgraues Glas .	445 III	grau, ohne erkennbare Nuance	alle Teile des Spektrums geschwächt	0,1—3

Die Durchlässigkeitsfaktoren — nach[177]) — der Jenaer Farbgläser für betimmte Wellenlänge sind:

Schon seit Brewster war die Wirkung der Temperatur auf die Absorption in Farbglasern bekannt. Die ersten genaueren Messungen wurden von Königsberger[220]) angestellt, der drei Jenaer Flintglaser untersuchte. Eine Steigerung der Temperatur bewirkte eine starke Absorptionszunahme und Verschiebung der Absorptionskurven nach größeren Wellenlängen. Die Absorptionssteigerung nach dem violetten Teil des Spektrums mit wachsender Temperatur war schon von Pulfrich[196]) an Kron- und Flintgläsern festgestellt.

Brechung und Dispersion. Die ersten systematischen Versuche, um die Abhängigkeit der Lichtbrechung und Dispersion des Glases von der Zusammensetzung zu erforschen, wurden von Abbe und Schott[154]) unternommen. Der mittlere Brechungsindex der geschmolzenen Borsaure (n_D = 1,462) und der glasigen Kieselsäure (n_D = 1,4585) oder eines Alkalisilikatglases wird durch Hinzufügen von Metalloxyden erhöht und zwar wächst die Erhöhung der Brechung mit zunehmendem Molekulargewicht des hinzugefügten Oxyds. Die optische Wirkung der Metalloxyde in Borsäure und Kieselsäure wächst nicht einfach proportional mit der Konzentration, sondern für Natron, Lithion und Zinkoxyd nimmt bei höherer Konzentration die relative Wirkung ab, für Barium und Blei nimmt sie zu. Durch Hinzufügen von Borsäure zu Alkalisilikatgläsern steigt der Brechungsexponent, erreicht ein Maximum und sinkt dann sogar unter den Anfangswert. Den Zusammenhang zwischen mittlerer Brechung und Zerstreuung veranschaulicht die graphische Darstellung[152]); man ersieht daraus, wie erst bei den Jenaer Gläsern die Dispersion bei gegebener Lichtbrechung variiert, während die älteren Gläser alle längs einer Geraden gruppiert sind (Abb. 1).

(Abb. 1 s. S. 75.)

Der Verlauf der Dispersion vom Ultrarot bis zum Ultraviolett für eine Anzahl Jenaer Gläser wurde von Rubens[183]), Simon[194]) und Trommsdorf[195]) bestimmt; dabei ergab sich, daß die Brechungsindizes vom Ultrarot zum Ultraviolett zunehmen und zwar bei den Flintgläsern schneller, als bei den Krongläsern.

Farbglas Typus	Glasart	Dickeneinheit mm	Wellenlänge in $\mu\mu$: Sichtbares Spektrum							Ultraviolettes Spektrum				
			644	578	546	509	480	436	405	366	334	313/12	302	281
F 7822	Neutralglas hell	1	0,59	0,58	0,57	0,56	0,55	0,49	0,—	—	—	—	—	—
F 7839	Neutralglas mittel	1	0,26	0,24	0,22	0,21	0,21	0,15	—	—	—	—	—	—
F 3815	Neutralglas dunkel	0,1	0,34	0,33	0,34	0,33	0,32	0,26	0,15	—	—	—	—	—
F 4512	Rotfilter	0,1	0,99	0,71	0,66	0,54	0,48	0,37	0,27	—	—	—	—	—
F 2745	Kupferrubin	0,1	0,93	0,43	0,49	0,52	0,48	0,43	0,43	—	—	—	—	—
F 4313	Gelbglas dunkel	1,0	0,98	0,97	0,96	0,89	0,70	0,19	0,10	—	—	—	—	—
F 4351	Gelbglas mittel	1,0	0,98	0,98	0,96	0,93	0,41	0,15	0,10	—	—	—	—	—
F 4937	Gelbglas hell	1,0	0,99	0,99	0,99	0,99	0,93	0,52	0,24	0,16	0,08	0,05	0,03	—
F 4930	Grünfilter	1,0	0,18	0,45	0,64	0,62	0,44	0,11	—	—	—	—	—	—
F 3873	Blaufilter	1,0	—	0,01	0,01	0,16	0,47	0,74	0,72	0,43	0,03	0,01	—	—
F 3654	Kobaltglas durchlass. f. d. äußerste Rot	1,0	—	0,03	0,04	0,14	0,44	0,86	0,97	0,97	0,93	0,64	0,40	0,04
F 3653	Blau-Uviolglas	1,0	—	0,01	0,03	0,03	0,11	0,66	0,92	0,96	0,93	0,83	0,69	0,19
F 3728	Didymglas mit starker Bandenabsorption	1,0	0,99	0,72	0,99	0,96	0,96	0,96	0,99	0,97	0,79	0,45	0,24	0,02

Typus λ	S 179	O 546 O 1092	S 204	O 1143	O 381 O 1151	O 184 O 451	O 102 O 469	O 165 O 500	S 57 S 163	O 1442	O 1230	O 1250	O 1398
2,4	—	—	—	—	—	1,5440	1,6131	—	1,8286	—	—	—	—
2,2	—	1,4943	—	—	—	1,5463	1,6150	1,7082	1,8310	—	—	—	—
2,0	1,5390	1,4967	1,4845	1,5515	1,4973	1,5487	1,6171	1,7104	1,8334	—	—	—	—
1,8	1,5424	1,4988	1,4884	1,5541	1,4999	1,5512	1,6193	1,7127	1,8364	—	—	—	—
1,6	1,3452	1,5008	1,4919	1,5565	1,5024	1,5535	1,6217	1,7151	1,8396	—	—	—	—
1,4	1,5476	1,5027	1,4950	1,5588	1,5048	1,5559	1,6246	1,7180	1,8433	—	—	—	—
1,2	1,5497	1,5048	1,4979	1,5611	1,5069	1,5585	1,6277	1,7215	1,8481	—	—	—	—
1,0	1,5522	1,5071	1,5009	1,5637	1,5096	1,5615	1,6315	1,7264	1,8541	—	—	—	—
0,8	1,5555	1,5103	1,5044	1,5673	1,5131	1,5659	1,6373	1,7339	1,8650	—	—	—	—
0,768	1,55651	1,51143	1,50426	1,56782	1,51368	1,56669	1,63820	1,73530	1,86702	1,60277	1,56731	1,51410	1,57508
0,6563	1,55957	1,51446	1,50742	1,57120	1,51712	1,57119	1,64440	1,74368	1,87893	1,60644	1,57073	1,51742	1,57934
0,5892	1,56207	1,51698	1,51007	1,57422	1,52002	1,57524	1,64985	1,75130	1,88995	1,60956	1,57363	1,52046	1,58282
0,5349	1,56476	1,51971	1,51287	1,57746	1,52327	1,57973	1,65601	1,75995	1,90262	1,61292	1,57687	1,52363	1,58689
0,5086	1,56643	1,52132	1,51447	1,57938	1,52525	1,58247	1,65979	1,76539	—	1,61504	1,57883	1,52567	1,58941
0,4861	1,56794	1,52299	1,51610	1,58126	1,52715	1,58515	1,66367	1,77091	1,91890	1,61706	1,58079	1,52752	1,59178
0,4800	1,56847	1,52354	1,51662	1,58188	1,52782	1,58594	1,66482	1,77256	—	1,61770	1,58132	1,52824	1,59257
0,4678	1,56949	1,52451	1,51769	1,58306	1,52903	1,58772	1,66725	1,77609	—	1,61891	1,58253	1,52946	1,59419
0,4340	1,57273	1,52788	1,52092	1,58710	1,53312	1,59355	1,67561	1,78800	1,94493	1,62320	1,58651	1,53341	1,59920
0,3610	1,58330	1,53897	1,53195	1,60022	1,54664	1,61389	1,70536	1,83263	—	1,63683	1,59951	1,54726	1,61691
0,3466	1,58632	1,54215	1,53509	1,60399	1,55068	1,62008	1,71485	1,84731	—	1,64077	1,60326	1,55132	1,62228
0,3403	1,58776	1,54369	1,53660	1,60583	1,55262	1,62320	1,71968	1,85487	—	1,64271	1,60510	1,55330	1,62492
0,3261	1,59138	1,54755	1,54046	1,61045	1,55770	1,63134	1,73245	—	—	1,64754	1,60973	1,55838	1,63166
0,3133	—	1,55159	1,54444	1,61525	1,56307	1,64024	—	—	—	1,65254	1,61446	1,56381	1,63908
0,3081	—	1,55343	1,54625	1,61744	1,56558	1,64453	—	—	—	—	1,61664	1,56632	1,64258
0,2980	—	1,55723	1,55005	1,62213	1,57093	1,65397	—	—	—	—	1,62122	1,57176	—
0,2880	—	1,56161	1,55437	1,62742	—	—	—	—	—	—	1,62642	—	—
0,2837	—	1,56372	1,55648	1,62997	—	—	—	—	—	—	1,62893	—	—
0,2763	—	1,56759	1,56027	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B_2O_3	—	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO_2	—	65,4	—	—	68,7	53,7	40,0	29,26	21,9	—	—	—	—
Na_2O	—	5,0	—	—	15,7	1.0	0,5	—	—	—	—	—	—
K_2O	—	15,0	—	—	—	8,3	6,5	3,0	—	—	—	—	—
ZnO	—	2,0	—	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
BaO	—	9,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	—	—	13,3	36,0	52,6	67,5	78,0	—	—	—	—
As_2O_3	—	0,4	—	—	—	0,3	—	0,2	—	—	—	—	—
As_2O_5	—	—	—	—	0,2	—	0,3	—	0,1	—	—	—	—
Mn_2O_3	—	0,1	—	—	—	0,06	0,09	0,04	—	—	—	—	—
MnO_2	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—

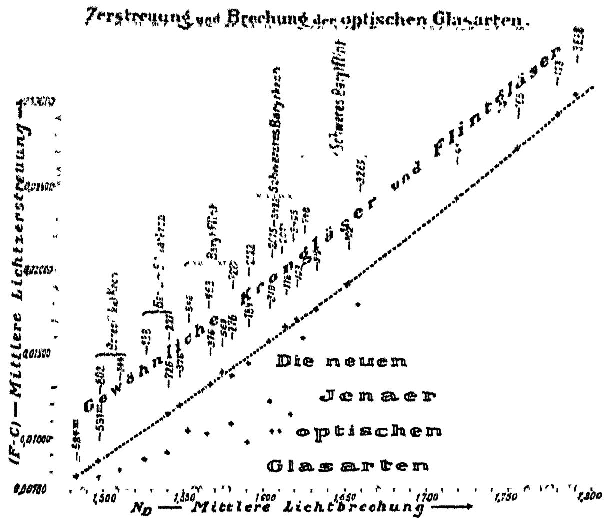


Abb. 1.

Den Einfluß der Temperatur auf die Brechung und Dispersion hat zuerst Pulfrich[196]) genauer an folgenden Jenaer Gläsern untersucht:

			n/D	ν	Temperatur Grad	Änderung der absoluten Brechung für 1° C in Einheiten der 5. Dezimale C	D	F	G
O	225	Phosphatkron .	1,5160	70,3	16,6—99,7	—0,202	—0,190	—0,168	—0,142
					58,1	—0,093	—0,080	—0,057	—0,031
S	40	Phosphatkron .	1,5619	66,5	21,0—99,6	—0,314	—0,305	—0,246	—0,237
					60,3	—0,204	—0,194	—0,134	—0,124
O	627	Bor.Sil.Kr. . .	1,5128	63,7	5,8—99,9	0,119	0,137	0,178	0,213
					52,8	0,233	0,251	0,293	0,329
S	205	Bor.-Kr. . . .	1,5075	60,6	20,5—99,5	—0,066	—0,074	—0,033	—0,003
					60,0	0,040	0,033	0,075	0,106
O	1022	Sil.-Kr.	1,5173	60,2	19,0—99,7	—0,129	—0,105	—0,060	—0,010
					59,3	—0,020	0,004	0,050	0,101
O	211	Bar.-Sil.-Kr.. .	1,5727	58,0	16,6—99,1	0,021	0,040	0,103	0,142
					57,8	0,132	0,151	0,215	0,255
O	527	Bar.-Fl. . . .	1,5718	50,6	17,5—99,2	—0,008	0,014	0,080	0,137
					58,3	—0,103	0,125	0,192	0,250
O	658	Bor.-Sil.Fl. . .	1,5452	50,3	19,3—99,2	0,267	0,299	0,356	0,410
					59,2	0,376	0,408	0,466	0,520
O	154	Sil.-Fl.	1,5710	43,1	17,9—99,2	0,225	0,261	0,334	0,407
					58,5	0,336	0,372	0,446	0,520
O	544	Sil.-Fl.	1,6130	37,1	11,1—99,1	0,244	0,281	0,389	0,503
					55,1	0,360	0,397	0,506	0,621
O	165	Sil.-Fl.	1,7545	27,6	13,8—99,6	0,700	0,775	1,051	1,311
					56,7	0,829	0,906	1,182	1,443
S	57	Sil.-Fl.	1,9625	19,7	18,5—99,2	1,204	1,449	2,090	2,810
					58,8	1,336	1,588	2,231	2,954

Es ergibt sich also die auf den ersten Blick überraschende Tatsache, daß die Brechungsexponenten mit steigender Temperatur teils zu-, teils abnehmen, während in allen Fällen die Dispersion mit wachsender Temperatur größer wird.

„Zur Erklärung — sagt Pulfrich — für das Verhalten der Brechungsindizes durchsichtiger fester Körper unter dem Einfluß der Temperatur ist die Annahme einer neben der Volumänderung herlaufenden Vergrößerung des Absorptionsvermögens im

blauen und ultrablauen Teile des Spektrums nicht nur notwendig, sondern auch vollständig ausreichend. — Die beiden Ursachen sind in ihren Wirkungen einander entgegengesetzt, die Abnahme der Dichte vermindert den Index, die sich steigernde Absorption im Blau erhöht denselben wieder; je nachdem nun die eine oder andere der beiden Wirkungen überwiegt, haben wir es mit einer Abnahme oder mit einer Zunahme des Brechungsindex zu tun; wenn die beiden Wirkungen sich gerade aufheben, bleibt der Brechungsindex anscheinend ganz befreit von dem Einfluß der Temperatur."

Wenn man die aus der Dichteänderung berechnete Änderung des Brechungsindex $\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d}$ von dem beobachteten Wert subtrahiert, so bleibt in allen bisher beobachteten Fällen ein positiver Rest übrig, der der Absorptionswirkung zuzuschreiben ist. Durch Beobachtung ist tatsächlich festgestellt, daß mit steigender Temperatur die Absorption nach dem blauen Teil des Spektrums zunimmt, bei den Flintgläsern noch mehr als bei den Krongläsern. Später wurden diese Untersuchungen von Reed[197]) bei höherer Temperatur fortgesetzt. Auch hier ergab sich stets eine Zunahme der Dispersion, trotzdem teilweise die Brechungsexponenten bedeutend abnahmen. Die Brechungsexponenten nahmen bis in die Nähe der Erweichungstemperatur zu, nach erreichter Erweichungstemperatur ab.

			nD	v	Mitteltemperatur	C	D	F	G''
						in Einheiten der 5. Dezimale			
S	57	Schw. Sil.-Flint	1,96249	19,7	62,6°	1,218	1,472	2,110	2,800
					156,2	1,579	1,809	2,536	—
					233,0	1,928	2,251	3,212	—
					281,0	1,591	1,911	2,918	—
S	163	Schw. Sil.-Flint	1,89035	22,3	60,5	1,119	1,278	1,752	2,161
					125,5	1,275	1,442	1,959	2,477
					177,5	1,379	1,594	2,098	2,617
					250,5	1,577	1,783	2,396	2,992
					330,0	1,808	2,027	2,753	—
O	165	Schw. Sil.-Flint	1,75453	27,5	57,7	0,703	0,778	1,058	1,294
					126,0	0,916	1,051	1,302	1,668
					176,5	0,960	1,092	1,430	1,714
					231,0	1,127	1,237	1,632	1,993
					280,5	1,277	1,396	1,790	2,140
					325,0	1,382	1,544	1,960	2,405
					379,0	1,758	1,904	2,263	2,893
O	154	Leicht. Sil.-Flint	1,57090	43,0	58,0	0,226	0,250	0,307	0,360
					149,6	0,324	0,362	0,456	0,548
					251,5	0,509	0,568	0,666	0,768
					351,5	0,577	0,639	0,751	0,870
					426,5	—1,861	—1,720	—1,504	—1,329
O	527	Bar. Leichtflint	1,57171	50,4	56,5	0,014	0,045	0,107	0,150
					157,1	0,094	0,111	0,179	0,246
					261,5	0,144	0,167	0,249	0,355
					357,0	0,217	0,249	0,350	0,461
O	211	Schw. Bar.-Sil. Kr.	1,57270	57,6	61,2	0,024	0,035	0,092	0,099
					154,0	0,096	0,113	0,152	0,186
					259,0	0,156	0,174	0,223	0,258
					358,0	0,221	0,247	0,297	0,340
O	1299		1,60987	57,7	55,9	0,394	0,410	0,504	0,528
					148,0	0,419	0,444	0,543	0,577
					251,0	0,455	0,489	0,603	0,629
					356,5	0,509	0,555	0,648	0,682

Die früher oft gemachte Annahme, daß die spezifisch schweren Gläser auch stets die höher brechenden sein müssen, ist wie aus folgender Tabelle ersichtlich nicht allgemein gültig.

Jenaer optische Gläser nach steigendem n_D geordnet[177]):

Typus	Glasart	n/D	D
O 7185	Fluorkron	1,4637	2,27
O 6500	Fluorkron	1,4711	2,31
O 6781	Fluorkron	1,4933	2,48
O 802	Borosilikatkron	1,4967	2,38
O 2188	Borosilikatkron	1,5013	2,46
O 4817	Silikatkron	1,5028	2,43
UV 3199	UV-Kron von gesteigerter Durchlässigkeit für Ultraviolett	1,5035	2,41
O 599	Borosilikatkron	1,5069	2,48
O 57	Leichtes Silikatkron	1,5086	2,46
O 6367	Borosilikatkron von hoher chemischer und thermischer Widerstandsfähigkeit	1,5088	2,50
O 2118	Kron mit niedrigem n/D	1,5095	2,54
O 144	Borosilikatkron	1,5100	2,47
O 2164	Kron mit niedrigem n/D	1,5102	2,54
O 6223	Silikatkron	1,5118	2,54
O 6634	Silikatkron	1,5127	2,57
O 3551	Zinksilikatkron	1,5127	2,59
O 567	Silikatkron	1,5134	2,51
O 337	Silikatkron	1,5144	2,60
O 608	Kron mit hoher Dispersion	1,5149	2,60
O 114	Weiches Silikatkron	1,5151	2,55
O 3832	Prismenkron für Feldstecherprismen	1,5163	2,54
O 546	Zinksilikatkron	1,5170	2,59
O 3390	Borosilikatkron	1,5170	2,62
O 203	Gewöhnliches Silikatkron	1,5175	2,54
O 60	Silikatkron	1,5179	2,49
O 3376	Weiches Silikatkron	1,5189	2,66
O 3453	Silikatkron	1,5191	2,63
O 3848	Borosilikatkron mit hohem n/D	1,5199	2,57
O 4125	Silikatkron	1,5223	2,65
O 138	Silikatkron mit hohem n/D	1,5258	2,53
O 381	Kron mit hoher Dispersion	1,5262	2,70
O 3439	Fernrohrflint für Objektive ohne sekundäres Spektrum	1,5286	2,56
O 3512	Borosilikatkron mit hohem n/D	1,5301	2,76
O 15	Zinksilikatkron	1,5308	2,74
UV 3248	UV-Flint von gesteigerter Durchlässigkeit für Ultraviolett	1,5332	2,75
O 152	Silikatglas	1,5368	2,76
O 726	Extra leichtes Flint	1,5398	2,87
O 227	Bariumsilikatkron	1,5399	2,73
O 378	Extra leichtes Flint	1,5473	2,93
O 3338	Fernrohrflint mit niedrigem ν für Objektive ohne sekundäres Spektrum	1,5483	2,68
O 846	Baryt-Leichtflint	1,5525	3,01
O 522	Barytleichtflint	1,5554	3,03
O 6296	Gewöhnliches Leichtflint	1,5584	2,98
O 6241	Gewöhnliches Leichtflint	1,5595	3,01
O 543	Barytleichtflint	1,5637	3,11
O 463	Barytleichtflint	1,5646	3,11
O 376	Gewöhnliches Leichtflint	1,5660	3,12
O 602	Barytleichtflint	1,5676	3,12
O 575	Barytleichtflint	1,5682	3,15
O 7336	Barytleichtflint	1,5682	3,11
O 583	Barytleichtflint	1,5688	3,16
O 7550	Barytleichtflint	1,5694	3,38
O 7821	Borosilikatflint	1,5703	3,01
O 154	Gewöhnliches Leichtflint	1,5710	3,16
O 527	Barytleichtflint	1,5718	3,19
O 211	Schweres Bariumsilikatkron	1,5726	3,21
O 569	Gewöhnliches Leichtflint	15738	3,22
O 340	Gewöhnliches Leichtflint	1,5774	3,21
O 722	Barytleichtflint	1,5797	3,26
O 276	Gewöhnliches Leichtflint	1,5800	3,22
O 578	Barytleichtflint	1,5825	3,29

Typus	Glasart	n/D	D
O 2122	Schwerstes Barytkron mit hohem ν	1,5899	3,32
O 184	Gewöhnliches Leichtflint	1,5900	3,28
O 318	Gewöhnliches Leichtflint	1,6031	3,48
O 2015	Schwerstes Barytkron mit hoher Dispersion	1,6041	3,55
O 1266	Barytleichtflint	1,6042	3,50
O 3712	Schwerstes Barytkron	1,6053	3,52
O 1615	Schwerstes Barytkron	1,6080	3,55
O 2071	Schwerstes Barytkron	1,6098	3,54
O 1209	Schwerstes Barytkron	1,6112	3,55
O 3961	Schwerstes Barytkron	1,6119	3,58
O 118	Gewöhnliches Flint	1,6129	3,58
O 2994	Schwerstes Barytkron	1,6129	3,60
O 5878	Schwerstes Barytkron	1,6139	3,58
O 4679	Schwerstes Barytkron	1,6167	3,64
O 167	Gewöhnliches Flint	1,6169	3,60
O 103	Gewöhnliches Flint	1,6202	3,63
O 5970	Schwerstes Barytkron	1,6207	3,65
O 5799	Schwerstes Barytkron	1,6223	3,65
O 748	Barytflint.	1,6235	3,67
O 93	Gewöhnliches Flint	1,6245	3,68
O 6131	Gewöhnliches Flint	1,6246	3,60
O 919	Gewöhnliches Flint	1,6315	3,73
O 335	Schweres Flint	1,6372	3,77
O 102	Schweres Flint	1,6489	3,87
O 3269	Schweres Flint	1,6570	3,95
O 192	Schweres Flint	1,6734	4,10
O 41	Schweres Flint	1,7174	4,49
O 113	Schweres Flint	1,7371	4,64
O 165	Schweres Flint	1,7541	4,78
O 198	Schweres Flint	1,7782	4,99

Jenaer optische Gläser nach steigendem ν geordnet[177]):

Typus	Glasart	ν
O 198	Schweres Flint . . .	26,5
O 165	Schweres Flint	27,5
O 113	Schweres Flint	28,4
O 41	Schweres Flint	29,5
O 192	Schweres Flint	32,0
O 102	Schweres Flint	33,8
O 335	Schweres Flint	34,8
O 919	Gewöhnliches Flint . . .	35,7
O 6131	Gewöhnliches Flint . . .	35,7
O 93	Gewöhnliches Flint . . .	35,8
O 103	Gewöhnliches Flint . . .	36,2
O 3269	Schweres Barytflint . . .	36,3
O 167	Gewöhnliches Flint . . .	36,5
O 118	Gewöhnliches Flint . . .	36,9
O 318	Gewöhnliches Leichtflint .	38,3
O 748	Barytflint	39,1
O 184	Gewöhnliches Leichtflint .	41,1
O 340	[illegible] Leichtflint .	41,4
[illegible]	[illegible] Leichtflint .	41,4
[illegible]	[illegible] Leichtflint .	42,2
[illegible]	[illegible] Leichtflint .	42,9
[illegible]	[illegible] Leichtflint .	43,0
O 1266	Barytleichtflint	43,8
O 6296	Gewöhnliches Leichtflint .	45,4
O 378	Extra leichtes Flint . . .	45,9
O 578	Barytleichtflint	46,4
O 6241	Gewöhnliches Leichtflint .	47,0

Typus	Glasart	ν
O 726	Extra leichtes Flint . . .	47,3
O 7821	Borosilikatflint	48,1
O 522	Barytleichtflint	48,2
O 575	Barytleichtflint	49,3
O 2015	Schwerstes Barytkron mit hoher Dispersion. . . .	49,4
O 3338	Fernrohrflint mit niedrigem ν für Objektive ohne sekundäres Spektrum . .	49,9
O 527	Barytleichtflint	50,4
O 543	Barytleichtflint	50,6
O 152	Silikatglas	51,2
O 583	Barytleichtflint	51,2
O 381	Kron mit hoher Dispersion	51,3
O 3439	Fernrohrflint für Objektive ohne sekundäres Spektrum	51,6
O 602	Barytleichtflint	53,0
O 846	Barytleichtflint	53,0
O 5799	Schwerstes Barytkron . .	53,2
O 722	Barytleichtflint	53,8
O 4679	Schwerstes Barytkron . .	54,1
O 608	Kron mit hoher Dispersion	54,6
O 5878	Schwerstes Barytkron . .	54,9
O 463	Barytleichtflint	55,4
U V 3248	U V-Flint von gesteigerter Durchlässigkeit für Ultraviolett	55,4
O 7336	Barytleichtflint	55,7

Typus	Glasart	ν
O 3961	Schwerstes Barytkron . .	55,8
O 7550	Barytleichtflint	56,0
O 1615	Schwerstes Barytkron . .	56,4
O 2994	Schwerstes Barytkron . .	56,4
O 114	Weiches Silikatkron . . .	56,6
O 5970	Schwerstes Barytkron . .	56,9
O 1209	Schwerstes Barytkron . .	57,2
O 3551	Zinksilikatkron	57,2
O 3376	Weiches Silikatkron . . .	57,3
O 211	Schweres Bariumsilikatkron	57,5
O 15	Zinksilikatkron	58,0
O 2164	Kron mit niedrigem n/D .	58,4
O 2071	Schwerstes Barytkron . .	58,8
O 203	Gewöhnliches Silikatkron	59,0
O 3712	Schwerstes Barytkron . .	59,3
O 2118	Kron mit niedrigem n/D.	59,4
O 227	Bariumsilikatkron	59,4
O 567	Silikatkron	59,7
O 6634	Silikatkron	59,7
O 4125	Silikatkron	60,0
O 138	Silikatkron mit hoh. n/D .	60,2
O 60	Silikatkron	60,2
O 546	Zinksilikatkron	60,2
O 3453	Silikatkron	60,4
O 6223	Silikatkron	60,5
O 4817	Silikatkron	60,6
O 337	Silikatkron	60,7
O 2122	Schwerstes Barytkron mit hohem ν	60,8
O 6367	Borosilikatkron von hoher chemischer und thermischer Widerstandsfähigk.	61,0
O 3390	Borosilikatkron	61,2
O 57	Leichtes Silikatkron . . .	61,8
O 3512	Borosilikatkron m. h. n/D	62,3
O 599	Borosilikatkron	62,3
O 3848	Borosilikatkron m. h. n/D.	63,5
O 144	Borosilikatkron	64,0
O 3832	Prismenkron f. Feldstecherprismen	64,0
U V 3199	U V-Kron von gesteigerter Durchlässigkeit f. Ultraviolett	64,4
O 802	Borosilikatkron	64,9
O 7185	Fluorkron	65,6
O 2188	Borosilikatkron	65,9
O 6500	Fluorkron	67,1
O 6781	Fluorkron	69,9

Wirkung der Spannung: Wenn ein Glaskörper durch rasche Abkühlung aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeführt wird, so erstarren zuerst die äußeren Schichten, während das Innere noch flüssig ist; bei fortschreitender Abkühlung tritt in den äußeren Schichten infolge weiterer Verdichtung Druckspannung, in den inneren dagegen Zugspannung infolge von Dehnung auf. Jeder gespannte Glaskörper ist daher optisch inhomogen (er ändert seinen Spannungszustand von Punkt zu Punkt) im Gegensatz zu einem Kristall, bei dem jedes Bruchstück sich gegenüber dem Licht gleich verhält. Je stärker ein Glas gespannt ist, um so niedriger ist sein Brechungsexponent, der Unterschied gegenüber ungespanntem Glas kann mehrere Einheiten der 3. Dezimale betragen[200]). Exner[198]) stellte an rasch gekühlten Zylindern fest, daß der Brechungsexponent von der Achse nach außen zunimmt. Werden diese Zylinder an beiden Grundflächen plan geschliffen, so wirken sie bei kleiner Länge wie Zerstreuungslinsen. Ein die Endfläche parallel zur Achse treffendes Strahlenbündel wird bei seinem Eintritt in das Glas durch Krümmung der Strahlen divergent, da die Geschwindigkeit des Lichtes in den äußeren Schichten kleiner ist, als in der Mitte. Im parallelen polarisierten Licht sieht man ein schwarzes Kreuz umgeben von farbigen Ringen, das Achsenbild eines einachsigen Kristalls im konvergenten polarisierten Licht. Durch einen langen Stab geht ein parallel der Achse einfallender Strahl in einer Wellenlinie; der Stab wirkt abwechselnd als Sammel- und Zerstreuungslinse. Da diese Zilinder meist schlierig sind und auch die Spannung nie ganz regelmäßig ist, so stellte Csapski[199]) an schnell gekühlten an 2 Schmalseiten angeschliffenen Glasplatten genauere Untersuchungen über die Doppelbrechung an. Im weißen parallelen Lichte zwischen gekreuzten Nicols sieht man eine Reihe gerader, farbiger Streifen, welche den horizontalen Kanten der anvisierten Fläche einigermaßen parallel sind; in der oberen und unteren Hälfte tritt je ein ungefärbter dunkler Streifen auf, zu dem die Farben der übrigen symmetrisch angeordnet sind. Im monochromatischen Licht erscheint eine Reihe heller und dunkler Streifen, deren Breite nach der Mitte zunimmt. Diese Erscheinungen sind darauf zurückzuführen, daß sich zwischen der komprimierten Außenschicht und der gedehnten Mittelschicht eine neutrale, spannungsfreie Zone befindet. Die Wegdifferenz der beiden polarisierten Strahlen zweier benachbarter heller oder dunkler Streifen beträgt eine Wellenlänge. Bei Berücksichtigung der Tiefe und Höhe der Platte ist die Zahl der schwarzen Streifen ein Maß für die Spannung. Die Änderung des Brechungsexponenten in derselben Platte kann bei einer Dicke von etwa 30 mm eine Einheit der 4. Dezimale betragen.

Auch Reed[197]) fand bei seinen Untersuchungen, daß der Brechungsexponent gespannter Gläser kleiner ist, als der spannungsfreier.

Pockels[201]) untersuchte an einer Reihe Jenaer Gläser die durch mechanische Deformation hervorgebrachte Änderung der Lichtfortpflanzung. Rechtwinkelige Plat-

ten von 20×7×5 mm werden an den Flächen von 20×7 mm Kantenlänge genau planparallel geschliffen und poliert. Die langen Kanten werden vertikal unter einen zur Ausübung des Drucks dienenden stählernen Hebel gestellt. Die Übertragung des Druckes geschah durch ein auf die obere Endfläche der Platte gelegtes oben dachförmig abgeschrägtes Stahlstück, dessen Schneide sich beim Senken des Hebels in eine auf der Unterseite des letzteren befindliche Kerbe (61 mm von der Drehachse des Hebels entfernt) einsetzte. Um den Druck gleichmäßig zu verteilen, wurden unter die Glasplatte sowie zwischen diese und das Stahldach dünne Bleiplatten gelegt. 30 cm von der Drehachse befand sich eine Wagschale mit Gewichten. Durch Herunter- oder Heraufdrehen einer Schraube ließ sich die Glasplatte be- und entlasten. Beobachtet wurde

1. die durch Kompression eintretende absolute Verzögerung δ_z der senkrecht zur Druckrichtung polarisierten Welle mittels eines Jaminschen Interferentialrefraktors.

2. die relative Verzögerung $\delta_z - \delta_x$ der beiden sich senkrecht zu den polarisierten Seitenflächen fortpflanzenden Wellen mittels eines Babinetschen Kompensators.

Der Einfluß elastischer Deformation auf die Lichtfortpflanzung in amorphen Körpern ist nach Neumann ausgedrückt durch die Gleichungen

$$w_x = w + qx + py + pz$$
$$w_y = w + px + qy + pz$$
$$w_z = w + px + py + qz$$

$$\delta_z = \frac{nP}{\lambda BE}\left\{ \nu\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{q}{w} - 2\nu\frac{p}{w}\right\}$$

$$\delta_x - \delta_z = \frac{nP(1+\nu)}{\lambda BE} \cdot \frac{p-q}{w}$$

Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich $\frac{p}{w}$ und $\frac{q}{w}$ berechnen. Je nachdem $\frac{p-q}{w}$ positiv oder negativ ist, ist der Charakter der Doppelbrechung negativ oder positiv. x, y, z sind die Hauptdilatationen.

w_x, w_y, w_z sind die Geschwindigkeiten der senkrecht zur X-, Y- und Z-Achse polarisierten Welle.

w = Lichtgeschwindigkeit in nicht deformierten Körpern.

p u. q zwei der Substanz eigentümliche Konstanten.

E = Elastizitätsmodul.

ν = Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation.

P = der auf die Platte ausgeübte Druck.

B = Breite der Platte.

Ordnet man die untersuchten Gläser nach steigendem D oder n_D, so ergibt sich auch für $\frac{p}{w}$ und $\frac{q}{w}$ für Natriumlicht eine stetige Zunahme, nur für $\frac{q}{w}$ schneller als für $\frac{p}{w}$, d. h. die Differenz $\frac{p-q}{w}$ wird immer kleiner und beim letzten Glas sogar negativ. Die 4 ersten Gläser sind also durch einseitigen Druck negativ wie alle bisher bekannten Gläser, das letzte positiv doppelbrechend geworden.

Nr. des Glases	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	BaO	PbO	As_2O_3	D	n/D_{Na}	$\frac{p}{w}$	$\frac{q}{w}$
S 205	18,0	69,1	—	8,0	—	4,7	—	0,2	2,243	1,5075	0,274	0,166
O 428	12,0	56,0	—	—	—	—	32,0	—	2,457	1,5123	—	—
O 658	7,0	31,0	32,75	1,0	3,0	—	25,0	0,25	2,758	1,5452	0,289	0,182
O 2154	—	1,5	54,2	3,0	8,0	—	33,0	—	3,115	1,5700	0,306	0,213
O 1571	—	—	41,0	—	7,0	—	51,7	0,3	3,88	1,6440	0,335	0,264
O 500	—	—	29,3	—	3,0	—	67,5	0,2	4,73	1,7510	0,354	0,319
S 57	—	—	18,0	—	—	—	82,0	—	6,335	1,9625	0,427	0,466

Pockels setzt die Abnahme von $\frac{p-q}{w}$ in Beziehung zum Bleigehalt der Gläser und kommt zu dem Schluß, daß es zwischen 67,5 und 82% PbO ein Glas geben muß, das durch Deformation nicht doppelbrechend wird. Durch graphische Darstellung bestimmte er den Bleigehalt dieses Glases zu 75,7%. Eine Platte von der Zusammensetzung

0,8	Al_2O_3	0,37	K_2O
23,64	SiO_2	0,34	CaO
0,24	Na_2O	74,61	PbO

ergab zwar für Natriumlicht noch positive Doppelbrechung, aber nur noch $^1/_{10}$ von der des Glases S 57. Für einen um 0,6% kleineren PbO-Gehalt dürfte die Doppelbrechung vollständig verschwinden. — Für die leichteren Glasarten ergab sich die Dispersion der Doppelbrechung sehr gering

d. h. die Phasendifferenz sehr nahe umgekehrt proportional der Wellenlänge. Bei den schwereren Bleigläsern nimmt die Doppelbrechung mit der Wellenlänge immer stärker ab.

Während nach Zschokke[202]) sich Linsen ohne besondere Schwierigkeiten so herstellen lassen sollten, daß die Brennweite nur 1‰ vom Sollwert abweicht, weisen infolge der Inhomogenität des Glases nur etwa die Hälfte Fehler von ± 5‰, von der theoretischen Brennweite auf, die übrigen aber Fehler bis zu ± 25‰. Für dieselbe Schmelze ergeben sich Werte von 1,61290 bis 1,61490. Am störendsten ist dabei, daß nicht nur die Brechungsexponenten von Platte zu Platte wechseln, sondern daß auch innerhalb derselben Platte (125×125×35 mm) die Werte von 1,610598 bis 1,610826 schwanken.

Über den Rückgang der Spannung beim Erhitzen des Glases liegen Beobachtungen von Schott[45]) vor. (Siehe unter Erweichung S. 49.) Weitere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Doppelbrechung ungleichförmig gespannter Gläser von der Zusammensetzung und Form wurden von Zschimmer und Schulz[47, 50, 51, 203]) angestellt. (Siehe unter Erweichung S. 50.) Für den Zusammenhang zwischen Kühltemperatur und Spannung ergab sich $(\tau_0-\tau)\,(S+S_0) = C$.

τ = Härtungstemperatur
S = zugehörige mittlere Spannung
τ_0 = Erweichungstemperatur
S_0 und C Konstante, die für das betreffende Glas charakteristisch sind.

Diese Gleichung gilt nur innerhalb eines Bereiches, in dem die innere Reibung zu vernachlässigen ist. Oberhalb der Erweichungstemperatur ist die erzeugte Spannung nahezu unabhängig von der Spannungstemperatur. Die maximal erreichbare Spannung ist eine Funktion der Form und der chemischen Zusammensetzung. Die Untersuchung der Bleigläser ergab durch Extrapolation für ein Glas von etwa 76% PbO die Eigenschaft, für $\lambda = 546{,}1\,\mu\mu$ bei jeder beliebigen Kühlweise keine Doppelbrechung zu zeigen. Dieser Wert stimmt gut mit dem von Pockels[201]) für mechanische Deformation gefundenen (75,7% PbO) überein.

Bei Zimmertemperatur findet für große Spannungswerte deutliche Abnahme, für kleine eine geringe Zunahme der Spannung statt.

Weidert und Berndt[205]) definieren als Entspannungstemperatur diejenige, bei welcher die Beweglichkeit der Moleküle so groß wird, daß die inneren Spannungen des Glases momentan verschwinden. (Die Maxwellsche Relaxationszeit — Zeit in welcher die Spannung auf den e-ten Teil sinkt — ist also sehr klein.) Sie wurde an 6 Sendlinger Gläsern dadurch bestimmt, daß die Differenz der Brechungsindizes des ordentlichen und außerordentlichen Strahles (Maß für die innere Spannung) für gespannte Würfel vor und nach der Abkühlung bei einer Reihe Temperaturen zwischen 200° und 600° gemessen wurde. Trägt man das Verhältnis der Spannungen nach und vor der Kühlung als Ordinaten die Ausgangstemperaturen als Abszissen auf, so ergeben sich für verschiedene Gläser ähnliche, hyperbelartige Kurven, die bei einer bestimmten Temperatur — Entspannungstemperatur — scharf umbiegen, dann horizontal verlaufen oder infolge von Entglasung wieder ansteigen. Die Entspannungstemperatur war unabhängig von der Stückgröße und innerhalb gewisser Grenzen von der Abkühlungsart. Die Entspannungstemperatur wird mit Schulzes Erweichungstemperatur[205b]). (Temperatur, von der man ein Glas abschrecken muß, damit seine Spannung unendlich groß wird) und der Kohäsionstemperatur verglichen. Die Erweichungstemperatur hat rein theoretische Bedeutung, die Kohäsionstemperatur ist eine Funktion der Stückgröße, Art der Oberflächenberührung und besonders der Erhitzungsdauer; für 30 min fällt Kohäsions- und Erweichungstemperatur nahe zusammen. Die Entspannungstemperatur liegt etwa 70—110° tiefer als die Erweichungstemperatur.

Berndt[204]) mißt die Spannung im Glase mit dem von Schulz[51a]) konstruierten Apparate. Als Maß für die Angabe der Spannung benutzt er die algebraische Differenz zwischen der gemessenen größten positiven und negativen Differenz der beiden Brechungsindizes des ordinären und extraordinären Strahles. Die Spannung einer feingefühlten Platte betrug $1{,}83 \cdot 10^{-7}$ einer gekühlten $4{,}55 \cdot 10^{-7}$, einer stark gespannten mehr als $50 \cdot 10^{-7}$. Für das Sendlinger Glas 516/640 ergab sich als Brechungsexponent

n_D gespannt 1,51327
n_D gekühlt 1,51663, also bewirkt die Kühlung eine starke Erhöhung des Brechungsindex. Daher wird im allgemeinen die Bestimmung des Brechungsindex auf eine Einheit der 3. Dezimale, nur bei feingekühlten auf eine Einheit der 4. Dezimale ausreichend sein. Für die durch die Spannung bewirkten Kräfte ergeben sich Werte von etwa 2000 kg/cm²; die eine Verkürzung bis 0,3 mm pro 100 mm Länge bewirken.

Wirkung des Lichtes auf Glas. Fischer[221]) bestrahlte acht Gläser mit

ultraviolettem Licht einer Quarzquecksilberlampe und fand:

starke Färbung
Gewöhnliches Thüringer Glas
Apparatenglas Greiner & Friedrichs
Apparatenglas Bock & Fischer
Jenaer Normalglas 16 III

keine Färbung
Jenaer Verbrennungsglas
Jenaer Durax
Deutsches Bleiglas
Englisches Bleiglas.

Die Analyse ergab, daß die gefärbten Gläser alle nachweislich Mangan enthielten. Die Färbung ist wohl auf eine Umwandlung von Ferri- und Manganosilikat in Ferro- und Manganisilikat zurückzuführen. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung, erscheint aber bei erneuter Bestrahlung wieder.

Gortner[222]) stellte fest, daß Gläser mit verhältnismäßig großem Mangangehalt, die wenigstens 1 Monat dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, eine violette Färbung annehmen.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz: Die schönste Fluoreszenz unter den Gläsern zeigen die Urangläser. — Die Phosphoreszenzerscheinungen an einer größeren Anzahl Jenaer Gläser hat Saegmüller[223]) untersucht. Es ergab sich kein Zusammenhang zwischen Dispersion, Brechung und Art des Phosphoreszenzlichtes; ebenso war zwischen der Zusammensetzung und Phosphoreszenz kein Zusammenhang zu erkennen; die geringste Phosphoreszenz zeigen die Bleigläser.

Elliptische Polarisation des an Glasspiegeln reflektierten Lichtes: Nach der Fresnelschen Theorie sollte ein linear polarisierter Lichtstrahl, der an einem vollkommen durchsichtigen Körper reflektiert ist, unter allen Einfallswinkeln linear polarisiert reflektiert werden. Airy und Jamin stellten jedoch fest, daß alle durchsichtigen Medien ein zu beiden Seiten des Polarisationswinkels sich ausbreitendes Gebiet haben, in dem das reflektierte Licht elliptisch polarisiert ist. Diese Resultate sind von anderer Seite angezweifelt und auf die Einwirkung der Politurschicht zurückgeführt worden. Schmidt[225]) stellte daraufhin Untersuchungen darüber an, ob die Oberflächenschichten die elliptische Polarisation erst hervorrufen oder nur beeinflussen. Zu den Versuchen dienten, außer dem Kalkspat, das leichte Silikatflint O 154, das schwere Silikatflint O 604, das Silikatkron O 20 und das schwere Bariumsilikatkorn O 1267. Als spiegelnde Flächen dienten die Grenzebenen von Prismen mit einem brechenden Winkel von 30°.

Schmidt gelangt zu dem Schlusse, daß die elliptische Polarisation des an polierten Glasflächen reflektierten Lichtes zwar durch die bei der Politur aufgetragenen Fremdstoffe abgeändert werde, aber im übrigen eine gesetzmäßige dem Glase eigentümliche Erscheinung sei.

Nach diesen Vorversuchen hat Schmidt an 11 Jenaer Gläsern das Gesetz der elliptischen Polarisation festzustellen gesucht.

O 20 Silikatkron
O 671 Silikatkron
O 1243 Weiches Silikatkron
O 154 Leichtes Silikatkron
O 1020 Gewöhnliches Leichtflint
O 524 Gewöhnliches Silikatflint
O 604 Schweres Silikatflint
O 1288 Schweres Bariumsilikatkron
O 1267 Schwerst. Bariumsilikatkron
O 527 Barytleichtflint
S 169 Phosphatkron.

Dabei ergab sich:

I. Das Elliptizitätsgebiet des reflektierten Lichtes erstreckt sich bei sehr stark dispergierenden Flintgläsern über einen Winkelraum von 0°–90°; mit abnehmender Dispersion wird das Gebiet enger, bis schließlich bei den schwach dispergierenden Krongläsern nur noch in unmittelbarer Nähe des Polarisationswinkels merkliche Elliptizität im reflektierten Lichte auftritt.

II. Bei Gläsern mit gleichem Brechungsindex und verschieden starker Dispersion hat das Glas mit höherer Dispersion das größere Elliptizitätsgebiet.

III. Zwei Gläser, von denen das eine stärkere Dispersion bei kleinerem Brechungsindex, das andere geringere Dispersion bei höherem Index hat, können gleiche Elliptizitätsgebiete zeigen.

IV. Alle Glassorten, bei denen die absorbierende Wirkung den Ausschlag für die Änderung des Brechungsindex (bei wechselnder Temperatur) gibt, haben ein großes Elliptizitätsgebiet. Alle Gläser bei denen die Wirkung der Absorption dem Einflusse der Verkleinerung der Dichte das Gleichgewicht hält oder endlich letztere überwiegt, zeigen geringe elliptische Polarisation im reflektierten Lichte.

Ferner ist wahrscheinlich die elliptische Polarisation von der chemischen Zusammensetzung abhängig.

Kerrphänomen: Die von Kerr 1875 bei isolierenden Flüssigkeiten im homogenen elektrischen Felde beobachete Doppelbrechung wurde 10 Jahre später auch bei Gläsern festgestellt, wenn auch die gefundene Doppelbrechung an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit lag. Tau-

ern[illegible]) bestätigte diese Beobachtungen und fand, daß die Kerrkonstante der Gläser mit steigendem Bleigehalt wächst. Die durch das Kerrphänomen verursachte Doppelbrechung ist in hohem Maße von der Wellenlänge des benutzten Lichtes abhängig; die Kerrkonstante nimmt mit steigender Wellenlänge ab.

Chemisches Verhalten:

1. gegen Gase: Faraday[106]) fand, daß Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure auf stark bleihaltigen Gläsern eine anfangs matte, später irisierende Oberfläche hervorrufen. Besonders begünstigt wird dieser Vorgang in alkalihaltigen Gläsern.

   Thüringer Glas, das durch Erhitzen auf 505⁰ von der anhaftenden Wasserhaut befreit war, kondensierte nach Bunsen[114]) keine trockne Kohlensäure auf der Oberfläche, während ohne diesen Trockenprozeß infolge der auf der Glasoberfläche befindlichen Wasserhaut eine lang andauernde Verdichtung von Kohlensäure stattfindet. Spätere Untersuchung[116]) der Glasfäden ergab, daß ein Teil der Kohlensäure als kohlensaures Natron vorhanden war, ein Teil durch Erhitzen wieder in Freiheit gesetzt werden konnte, also höchstens als doppeltkohlensaures Natron vorhanden gewesen sein kann, während der Rest in anderer Weise gebunden gewesen sein muß.

   Schwefelsäuredampf wirkt nach Förster[132]) unter Bildung von Alkalisulfaten um so stärker ein, je höher seine Temperatur ist.

2. Zersetzung durch Wasserdampf und Kohlensäure (Verwitterung). Faraday[106]) fand, daß gepulvertes Flintglas mit feuchtem Kurkumapapier stark auf freies Alkali reagiert. Daraus zieht er den Schluß, daß das Alkali die Ursache ist, weshalb gewöhnliches Glas sich bei gew. Temperatur mit Feuchtigkeit beschlägt; auch das Ablösen von Schüppchen von der Glasoberfläche führt er auf ein Zuviel an Alkali zurück.

   Weber[111]) beobachtete, daß Gläser, die der feuchten Luft ausgesetzt sind, eine Veränderung der Oberfläche erleiden (Verschwinden des Glanzes, Bildung einer irisierenden Schicht, Abblättern, Haarrisse). Die Ursache dieser Zersetzung ist der zu hohe Alkaligehalt des Glases, der die Bildung von Alkali-Kalk-Doppelsilikaten verhindert. Die Kaligläser erhalten einen flüssigen, die Natrongläser einen reifartigen Beschlag. Zur Prüfung von Gläsern empfiehlt Weber die sog. Salzsäureprobe, die vielfach angewendet worden ist: In ein flaches Glasgefäß wird starke, rohe rauchende Salzsäure gegossen, auf den Rand des Glasgefäßes werden zur Unterstützung der zu prüfenden Glasplatten Glasstreifen gelegt und das so vorgerichtete Gefäß wird auf eine abgeschliffene Glasplatte gestellt und endlich eine am Rande abgeschliffene Glasglocke, die also dicht abschließt, darüber gestülpt. Die Gläser werden vorher höchst sorgfältig gereinigt und in dem einfachen Apparat der Wirkung der Dämpfe der rauchenden Säure 24—30 St. lang ausgesetzt. Die Temperatur ist zweckmäßig 15—20⁰ C. Dann stellt man die Gläser in einen verschließbaren Schrank und läßt sie wieder 24 St. stehen. Jede Spur Ammoniak und Staub ist auf das sorgfältigste abzuhalten. Schlechte Gläser zeigen schon in durchfallendem Licht Beschlag, bessere erst im auffallenden Lichte, wenn man mit einem Messer einen Strich darüber zieht.

Tabelle A.

a) mangelhafte Gläser.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Glasart	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas
Al_2O_3	1,50	1,74	0,84	2,85	2,73	1,48
SiO_2	70,74	70,15	66,44	64,36	64,55	63,62
Na_2O	3,21	—	—	—	—	1,96
K_2O	20,01	22,68	25,16	23,75	23,56	24,58
MgO	0,09	0,13	0,23	0,22	0,32	0,09
CaO	4,50	5,22	7,24	8,27	8,74	7,88

a) mangelhafte Gläser.

Nr.	7	8	9	10	11	12
Glasart	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Röhren	Spiegelglas
Al_2O_3	1,68	2,10	2,01	3,30	2,67	2,57
SiO_2	64,64	62,06	63,95	63,90	63,40	62,78
Na_2O	1,75	—	—	—	—	12,46
K_2O	22,92	26,86	25,77	23,16	19,86	16,44
MgO	0,14	0,12	0,10	0,37	—	0,23
CaO	8,14	8,40	7,91	9,11	13,75	5,51

a) mangelhafte Gläser.

Nr. Glasart	13 Fensterglas	14 Fensterglas	15 Fensterglas	16 Spiegelglas	17 Spiegelglas	18 Spiegelglas
Al_2O_3	2,67	2,14	3,45	0,88	1,44	1,23
SiO_2	66,64	70,42	70,00	74,21	72,66	74,29
Na_2O	22,45	20,74	18,71	16,45	16,57	13,74
K_2O	1,05	1,12	0,55	4,20	4,36	7,10
MgO	0,11	0,42	0,22	0,65	—	—
CaO	7,38	5,71	7,47	3,95	4,26	3,49

a) mangelhafte Gläser. b) Gläser mittlerer Beschaffenheit.

Nr. Glasart	19 Venetian-Becher	20 Butterglocke	21 Fensterglas	22 Glocke	23 Fensterglas	24 Spiegelglas	25 Spiegelglas
Al_2O_3	2,14	1,36	2,14	1,36	2,27	1,48	1,33
SiO_2	71,33	75,80	69,38	74,88	73,66	72,28	71,71
Na_2O	19,27	18,25	19,70	17,70	15,28	8,24	17,62
K_2O	2,75	1,75	0,83	—	—	10,30	0,61
MgO	1,16	—	0,25	0,04	0,22	0,25	0,03
CaO	3,21	1,76	7,23	5,81	8,32	7,45	8,01

b) Gläser mittlerer Beschaffenheit.

Nr. Glasart	26 Spiegelglas	27 Spiegelglas	28 Fensterglas	29 Fensterglas	30 Fensterglas	31 Fensterglas
Al_2O_3	1,19	1,00	2,01	1,78	2,13	1,38
SiO_2	74,49	75,81	73,63	70,90	70,33*)	69,81
Na_2O	15,94	14,15	16,64	14,68	14,95	12,69
K_2O	—	0,43	—	—	—	—
MgO	0,05	0,12	0,31	—	0,24	0,09
CaO	8,86	8,17	6,79	13,10	12,35	15,07

*) Kieselsäure als Rest (Analyse mittels Flußsäure).

c) bewährte Gläser.

Nr. Glasart	32 Fensterglas	33 Fensterglas	34 Fensterglas	35 Fensterglas	36 Fensterglas	37 Fensterglas
Al_2O_3	1,70	2,98	0,85	0,73	1,06	0,95
SiO_2	71,23	71,03	71,92[2])	73,35[2])	72,68[2])	72,66[2])
Na_2O	10,78	10,76	13,42	13,12	13,24	10,94
K_2O	—	—	—	—	—	—
MgO	0,20	0,15	0,16	0,71	0,26	0,25
CaO	16,39	15,62	13,65	11,91	12,76	15,20

[2]) Kieselsäure als Rest (Analyse mittels Flußsäure).

c) bewährte Gläser.

Nr. Glasart	38 Spiegelglas	39 Kronleuchter	40 Böhm. Schleifglas	41 Hohlglas	42 Hohlglas	43 Opt. Glas
Al_2O_3	1,01	1,23	1,01	1,41	2,12	1,02
SiO_2	70,58	74,58	75,81	72,13	75,23	70,07
Na_2O	11,77	0,34 PbO	4,84	10,06	8,84	2,00
K_2O	—	17,90	11,39	5,66	6,38	15,03
MgO	0,80	0,14	0,10	—	0,03	0,32
CaO	16,07	5,57	7,38	11,51	8,00	12,13

Tabelle B.

Gute Bleigläser.

Nr.	44	45	46	47	48	49
Glasart	Kristallglas	Kristallglas	Kristallglas	Flintglas	Flintglas	Flintglas
Al_2O_3	1,12	1,07	0,96	0,82	0,77	1,20
SiO_2	53,70	53,70	52,41	45,24	40,65	33,35
Na_2O	0,70	0,30	0,08 (MgO)	—	—	0,07 (MgO)
K_2O	7,36	9,12	10,37	6,80	6,62	3,11
CaO	0,17	0,59	0,77	0,36	0,22	0,50
PbO	37,02	34,91	35,24	47,06	51,18	62,36

Eine Reihe eingehender Untersuchungen über die Verwitterung des Glases wurde durch die bei Libellen beobachteten Störungen verursacht. Es zeigte sich nämlich, daß Libellen nach einiger Zeit ungenau wurden, indem sich im Innern an der Glaswand eine rauhe Schicht von Ausscheidungen bildete, die die Beweglichkeit der Luftblase hinderten. Weber[117—119] führt diese Erscheinung auf Zersetzung wenig widerstandsfähigen Glases durch den Wassergehalt feuchten Äthers zurück. Mylius[120] fand in der ätherischen Eosinlösung, die schon durch Spuren von Alkali karminrot gefärbt wird, ein Reagenz auf Alkali, mit dessen Hilfe er nachweisen konnte, daß die an Libellen aus wasserhaltigem Äther niedergeschlagene Schicht Alkali gelöst enthält. Wasserfreier Äther vermochte keine Veränderungen hervorzubringen.

Mylius[121, 121a] nimmt als Maß der Zersetzung das durch Wasser freiwerdende Alkali. Durch dieses Alkali wird der ätherischen Jodeosinlösung unter Bildung des rotgefärbten Natriumsalzes eine dem Alkali äquivalente Menge Eosin entzogen.

$$Na_2O(SiO_2)_x + H_2O = 2NaOH + xSiO_2$$

$$2NaOH + C_{20}H_8J_4O_5 = C_{20}H_6Na_2J_4O_5 + 2H_2O.$$

Aus Zweckmäßigkeitsgründen setzt man das Jodeosin gleich dem wasserhaltigen Äther zu. Zur Herstellung der ätherischen Eosinlösung wird Äther mit Wasser durch Schütteln gesättigt, die ätherische Schicht abgegossen und in je 100 ccm 0,1 g Jodeosin gelöst.

Die zu untersuchenden Glasgegenstände werden zur Entfernung der Verwitterungsprodukte mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und noch ätherfeucht 24 Stunden mit der Eosinlösung behandelt. Nach dem Herausnehmen werden die Glasgegenstände mit reinem Äther abgespült. Je nach der Zersetzbarkeit ist das Glas mit einer mehr oder weniger intensiv roten Schicht überzogen. Neben dem Alkali nehmen auch das Blei und die übrigen basischen Elemente an der Bildung von Eosinsalzen teil. Das Bleisalz ist jedoch im Gegensatz zum Alkalisalz in Wasser unlöslich.

Schott[124] macht auf einen prinzipiellen Unterschied im Verhalten von Natron- und Kaligläsern bei der Verwitterung aufmerksam. Natronreiche Gläser bedecken sich mit einer matten kristallinischen Schicht von wasserhaltigem Natriumsilikat, kalireiche Gläser mit einer Schicht wasserhaltigen Kaliumsilikats, das jedoch seinen glasigen Charakter beibehält, so daß die Glasoberfläche scheinbar unverändert ist; erst beim Erhitzen bilden sich Risse und Abschuppungen.

Nach Förster[133] sind die Verwitterungserscheinungen an Gläsern durch die zersetzende Wirkung des atmosphärischen Wasserdampfs bedingt; die Kohlensäure der Luft wirkt nicht unmittelbar auf das Glas ein, sondern nur auf die alkalischen durch die Verwitterung auf dem Glas entstandenen Zersetzungsprodukte. Trockene Kohlensäure wirkt auf wasserfreies Glas nicht ein. Der Verwitterungsvorgang und der Vorgang bei der Zersetzung der Gläser durch Wasser sind ihrem Wesen nach als gleichartig und zwar als Quellungsvorgänge zu betrachten. Gläser sind um so hygroskopischer und verwittern um so leichter, je mehr sie von Wasser angegriffen werden.

Zschimmer[147] benutzte zur Prüfung von optischen Gläsern auf Luftbeständigkeit die Eigenschaft, daß hygroskopische Gläser in einer mit Wasserdampf stark beladenen Atmosphäre von höherer Temperatur als der gewöhnlichen auf ihrer Fläche schon in wenigen Stunden Wasser in Tröpfchenform verdichten.

Mylius[156, 159] benutzte die schon mehrfach erwähnte Eosinmethode, um die Reaktionsfähigkeit einer Glasart zahlenmäßig zu bestimmen; die Beobachtungen geschahen an Bruchflächen von meßbarer Größe, um von den veränderten Oberflächenschichten unabhängig zu sein. Zur Erzielung glatter Bruchflächen schneidet man scharfkantige Glasstreifen von 6—

8 mm Dicke und 30 mm Breite und erzeugt an einer scharfen Kante mit einer gröberen dreikantigen Feile einen Kerb. Hierauf spannt man die Platte in zwei mit Kork ausgelegte Feilkloben symmetrisch zum Kerb und bewirkt durch leichten Druck eine regelmäßige Spaltung vom Kerb aus. Die Bruchfläche stäubt man mit einem Tuschpinsel schnell ab und taucht das Bruchstück mit Hilfe einer vergoldeten Pinzette eine Minute in einen Präparatenzilinder mit gut schließendem Stöpsel, der unmittelbar vorher zu ¾ mit ätherischer Eosinlösung gefüllt worden ist. Nach einer Minute zieht man das Bruchstück heraus, spült es unter Hin- und Herschwenken in mit geglühter Soda getrocknetem Äther ab und läßt es auf Filtrierpapier trocknen. Hierauf entfernt man mit einem mit alkalischem Wasser angefeuchteten Tuche den Farbstoff von der Kerbe und den Flächen außer von der Bruchfläche. Hierauf faßt man das gebeizte Stück mit der Pinzette und spült die Bruchfläche durch Eintauchen in ein mit 2—3 ccm alkalischen Wassers gefülltes Uhrglas ab. Die rote Lösung wird in die eine Kammer eines durch eine Scheidewand geteilten Porzellantiegels gegossen und durch eine erneute Abspülung der Bruchfläche ergänzt. Unter Zusatz von Wasser läßt man aus einer graduierten Kapillarpipette soviel alkalische Vergleichslösung 1:100000 (1 ccm = 0,01 mg Jodeosin) in die zweite Kammer einfließen, daß bei gleicher Flüssigkeitshöhe der Augenschein in beiden Kammern gleiche Farbenintensität ergibt. Die Prüfung einiger Gläser bei 1 Minute Eintauchzeit ergab für 100 qcm folgende Werte:

	mg Jodeosin	äquiv. mg Natron (Na_2O)
Optisches Glas Nr. 5054	0,03	0,002
,, ,, ,, 3698	0,05	0,004
Gelbes Flaschenglas	0,08	0,006
Grünes ,,	0,14	0,010
Optisches Glas Nr. 3553	0,15	0,011
Gefäß eines Akkumulators	0,19	0,014
Thüringer Geräteglas	0,20	0,015
Gelbes Zylinderrohr	0,40	0,030
Milchglas	0,50	0,037
Minderwertiges Glas	0,6	0,044

Von den durch die Bestandteile der Luft auf Glas bewirkten Verwitterungserscheinungen, nämlich Verwitterungsbeschlägen (tropfenförmig, kristallisiert, organisch) Korrosion, Aufnahme von Wasser, Austritt von Wasser unter Entglasung sind die Verwitterungsbeschläge am leichtesten erkennbar. Da man die Korrosion und das Eindringen des Wassers nur als Begleiterscheinungen auffassen kann, so benutzt Mylius [162—164]) die in der Zeiteinheit auftretenden Salzbeschläge als Maß der Verwitterbarkeit. Die als Reagens benutzte ätherische Eosinlösung bildet mit den Oxyden von Kalium, Natrium und Magnesium leichtlösliche kristallisierte Salze, mit denen von Kalzium, Barium und Zink schwerlösliche kristallisierte Salze; das ebenfalls schwerlösliche Bleisalz ist meist amorph, flockig. Die Wirkung der Tonerde ist gering, es kommt nicht zur Bildung normaler Salze. Kieselsäure und Borsäure haben keine Wirkung. An der Reaktion der ätherischen Jodeosinlösung mit dem Glas sind also ausschließlich die basischen Bestandteile beteiligt. Während bei den besseren leichten Gläsern bei der Berührung mit der Eosinlösung schon nach einer Minute ein fast passiver Zustand eintritt, nimmt die Absorption des Eosins bei den schweren (blei-, barium- und zinkhaltigen) Gläsern, trotz ihrer geringen Verwitterbarkeit, mit der Eintauchzeit erheblich zu, ist also der Verwitterung nicht proportional. Dieses abweichende Verhalten hat seinen Grund darin, daß in den natürlichen Verwitterungsbeschlägen die Metalloxyde fehlen, während sie sich an der Eosinreaktion wesentlich beteiligen. Bei der 1-Minutenprobe an frischen Bruchflächen ist die ausgeschiedene Eosinmenge ein Maß für die ausgeschiedenen Basen, welches der „natürlichen Alkalität" des Glases entspricht. Zur Bestimmung der „Wetteralkalität" werden die frischen Bruchflächen 7 Tage in mit Wasserdampf gesättigter Luft bei 18° C der Verwitterung ausgesetzt und dann wird die Eosinminutenprobe angestellt. Als Gefäß zur Aufnahme der Bruchstücke dient ein Präparatenzilinder von 100 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Deckel, der am Boden mit einer dünnen Schicht dest. Wassers bedeckt ist. Die Glasstücke werden auf einer erhöhten Glasscheibe so aufgestellt, daß die zu prüfenden Bruchflächen wagrecht nach oben liegen, um bei hygroskopischen Gläsern das Herabfließen der wäßrigen Lösung zu vermeiden. Als Thermostat dient ein mit Deckel versehener Zilinder aus Kupferblech, der sich in einer mit Wasser gefüllten, gut isolierten Tonne befindet. Nach der Verwitterung läßt man die dem Gefäß entnommenen Bruchstücke einige Sekunden an der Luft liegen, damit der Überschuß des aufgenommenen Wassers verdunsten kann und behandelt sie dann genau so,

wie die frischen Bruchstücke (s. S. 86). Bei der Verwitterung schwerer Glasarten erfolgt meist ein Rückgang der Alkalität, der nach etwa einer Woche zum Stillstand kommt. Dies rührt von einer im 1. Stadium der Verwitterung vor sich gehenden günstigen Veränderung des Glases her, in deren Folge Blei-, Zink-, Barium- und Kalziumoxyd vor dem Übergang in den Verwitterungsbeschlag durch eine Hülle von Kieselsäure geschützt und dem Nachweis durch ätherische Eosinlösung entzogen werden.

Die Prüfung von 25 Jenaer Glasarten ergab für die Wetteralkalität dieselbe Reihenfolge, wie die in geschliffenem Zustande durchgeführte Dauerverwitterung. Die natürliche und Wetteralkalität sind konstante Werte, deren Vergleichung den chemischen Charakter jeder Glasart erkennen läßt.

mg Jodeosin auf 1 qm Bruchfläche.

Verwendungsgebiet	Chemische Klasse	Glasart	Natürliche Alkalität	Wetteralkalität
Optisches Kronglas	Natrium-Aluminium-Boro-Silikat	O 802 Jena	1—2	3
Thermometer Chem. Gebrauch	,,	59 III Jena	1—2	3
Geräteglas	Na-Al-Zn-B-Silikat	1447 III Jena	3,5	3,5
,,	Na-Al-Zn-Ca-B-Silikat	Thür. Resistenzglas	10	8
Tafelglas	Natrium-Kalzium-Silikat	Spiegelglas Rheinisches	20	20
Optisches Glas	Natrium-Barium-Zink-Boro-Silikat	Brechungsindex n = 1,518	28	60
,, ,,	Natrium-Aluminium-Boro-Silikat	n = 1,464	2	600
,, ,,	,,	n = 1,461	2	1800
,, ,,	Kalium-Boro-Silikat	n = 1,476	8	7000

mg Jodeosin auf 1 qm.

	Glasart Typus-Nr.	Glasart Schmelz-Nr.	Chemische Klasse	Natürliche Alkalität an frischer Bruchfläche	Alkalität nach Verwitterung von 1 Woche Wetteralkalität
a	—	S 231	Schwerstes Blei-Silikat	3	4
b	722	4150	Kalium-Barium-Zink-Blei-Boro-Silikat	11	3,5
c	463	2372	,,	12,5	4,5
d	527	3187	Kalium-Barium-Zink-Blei-Silikat	14,0	6,0
e	748	4534	,,	19	5
f	211	4556	Kalium-Barium-Zink-Boro-Silikat	15	5
g	41	4113	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	15	5
h	578	4542	Kalium-Barium-Zink-Blei-Silikat	12	5
i	846	3666	,,	13	5
k	543	3868	,,	13	5
l	93	4237	Kalium-Blei-Silikat	20	6
m	546	518	Kalium-Natrium-Zink-Boro-Silikat	7	6
n	602	3524	Kalium-Natrium-Barium-Zink-Blei-Silikat	15	7
o	276	3322	Kalium-Natrium-Blei-Boro-Silikat	16	7
p	102	4591	Kalium-Blei-Silikat	19	7
q	192	3570	Kalium-Natrium-Barium-Blei-Silikat	26	7
r	118	4271	Kalium-Blei-Silikat	22	8
s	318	4369	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	20	8
t	227	3855	Kalium-Natrium-Barium-Zink-Boro-Silikat	12	9
u	378	3807	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	22	16
v	726	3149	,,	19	17
w	3551	3551	Natrium-Zink-Silikat	25	18
x	340	4076	Kalium-Natrium-Blei-Silikat	25	18
y	522	3633	Kalium-Barium-Blei-Silikat	26	27
z	60	4418	Kalium-Natrium-Barium-Zink-Boro-Silikat	16	28

Die Phys. techn. Reichsanstalt[165]) bestimmte für das 1910 in den Handel gebrachte Jenaer Geräteglas 1447^III natürliche Alkalität: 3,5 mg Jodeosin auf 1 qm; Wetteralkalität: 3,5 mg Jodeosin auf 1 qm. Ebenfalls von der Reichsanstalt wurden für Normal- und Fiolaxglas[166]) folgende Werte gefunden:

	16III	Fiolax
Natürliche Alkalität	13	2,7
Verwitterungsalkalität	7,8	3,3

In systematischer Weise hat Schaller[179, g]) die Verwitterung der Natriumkalksilikate, der Natriumaluminiumkalksilikate und der Natriumkalkborosilikate bestimmt. Er bestimmte den Grad der Zersetzlichkeit bei 25° in mit Wasserdampf gesättigter Luft. Die Zersetzlichkeit der Natronkalksilikate nimmt mit zunehmendem Natrongehalt zu, dagegen mit zunehmendem Kalkgehalt erst ab und bei weiter steigendem Kalkgehalt dann ebenfalls zu. Durch die Einführung von Tonerde oder Borsäure wird durchweg eine größere Haltbarkeit bewirkt, als sie die entsprechenden tonerde- resp. borsäurefreien Gläser haben. Bei den Tonerdegläsern dürfte die Ursache in der Bildung von feldspatartigen Verbindungen zu suchen sein, bei der Borsäure ist dagegen anzunehmen, daß sie als die stärkere Säure aus dem Natriumsilikat Kieselsäure freimacht und daß durch den Gehalt an ungebundener SiO_2 die Haltbarkeit vermehrt wird.

Nach Untersuchungen der P. T. R. gehören die Jenaer optischen Gläser[177]), folgenden hydrolytischen Klassen an:

Typus	Glasart	
O 6781	Fluor-Kron	h^1
O 6500	„	h^1
O 2188	Borosilikat-Kron	h^1
O 7185	Fluor-Kron	h^1
O 802	Borosilikat	h^1
UV 3199	UV Kron, v. gesteigerter Durchlässigkeit f. Ultraviolett	h^1
O 3832	Prismen-Kron für Feldstecherprismen	h^1
O 3848	Borosilikat-Kron m. h. ν_D	h^1
O 3512	„	h^1
O 6367	Borosilikat-Kron von hoh. chem. u. therm. Widerstandsfähigkeit	h^1
O 2122	Schwerstes Baryt-Kron m. hoh. ν	h^1
O 3712	Schwerstes Baryt-Kron	h^1
O 2071	„ „	h^1
O 15	Zinksilikat-Kron	h^1
O 211	Schweres Bariumsilikat-Kron	h^1
O 7550	Baryt-Leichtflint	h^1
O 7336	„	h^1
O 463	„	h^1
O 846	„	h^1
O 3439	Fernrohr-Flint f. Objektive ohne sekundäres Spektrum	h^1
O 583	Baryt-Leichtflint	h^1
O 543	„	h^1
O 527	„	h^1
O 3338	Fernrohrflint mit niedr. ν f. Objektive ohne sekund. Spektrum	h^1
O 2015	Schwerstes Baryt-Kron m. hoh. Dispersion	h^1
O 578	Baryt-Leichtflint	h^1
O 1266	„	h^1
O 748	Baryt-Flint	h^1
O 3269	Schweres Baryt-Flint	h^1
O 335	„ Flint	h^1
O 192	„ „	h^1
O 41	„ „	h^1
O 113	„ „	h^1
O 165	„ „	h^1
O 198	„ „	h^1
S 336	Boratflint	h^1
S 389	„	h^1
S 356	„	h^1
S 386	Schwerstes Silikatflint	h^1
UV 3199	UV Kron	h^1
O 144	Borosilikat-Kron	h^2
O 599	„	h^2
O 546	Zinksilikat-Kron	h^2
O 227	Bariumsilikat-Kron	h^2
O 1209	Schwerstes Baryt-Kron	h^2
O 5970	„ „	h^2
O 2994	„ „	h^2
O 1615	„ „	h^2
O 3961	„ „	h^2
UV 3248	UV Flint v. gesteigerter Durchlässigkeit f. Ultraviolett	h^2
O 5878	Schwerstes Baryt-Kron	h^2
O 4679	„ „	h^2
O 5799	„ „	h^2
O 602	Baryt-Leichtflint	h^2
O 575	„	h^2
O 722	„	h^2
O 7821	Borosilikatflint	h^2
O 154	Gewöhnliches Leichtflint	h^2
O 276	„ „	h^2
O 569	„ „	h^2
O 318	„ „	h^2
O 118	„ Flint	h^2
O 167	„ „	h^2
O 103	„ „	h^2
O 93	„ „	h^2
O 919	„ „	h^2
O 102	Schweres Flint	h^2

Typus	Glasart	
UV 3248	UV Flint	h2
O 3390	Borosilikat-Kron	h3
O 337	Silikat-Kron	h3
O 3453	,, ...	h3
O 60	,, ...	h3
O 138	,, m. höh. nD	h3
O 6634	,, ...	h3
O 3376	Weiches Silikat-Kron . .	h3
O 152	Silikat-Glas	h3
O 522	Baryt-Leichtflint	h3
O 726	Extra leichtes Flint . .	h3
O 6241	Gewöhnliches Leichtflint.	h3
O 378	Extra leichtes Flint . .	h3
O 6296	Gewöhnliches Leichtflint.	h3
O 376	,, ,, .	h3
O 340	,, ,, .	h3
O 184	,, ,, .	h3
O 6131	,, Flint . . .	h3
O 57	Leichtes Silikat-Kron . .	h3
O 6223	Silikat-Kron	h4
O 4125	,, ...	h4
O 567	,, ...	h4
O 2118	Kron m. niedr. nD . .	h4
O 3551	Zinksilikat-Kron	h4
O 203	Gewöhnliches Silikat-Kron	h4
O 2164	Kron m. niedr. nD . . .	h4
O 4817	Silikat-Kron	h5
O 114	Weiches Silikat-Kron . .	h5
O 608	Kron m. hoh. Dispersion .	h5
O 381	,, .	h5
S 367	Phosphat-Kron	h5

3. Zersetzung durch Wasser. a) Gewöhnliche Temperatur. Die ersten eingehenden Untersuchungen über die an Glasflächen haftende Wasserhaut wurden von Bunsen[114]) an Thüringer Glas bei Temperaturen bis 503° ausgeführt. 22,4291 g Glasfäden mit 2,11 qm Oberfläche hatten bei den einzelnen Versuchen folgende Wassermengen in nicht verdampfbarem Zustande zurückgehalten:

bei 23°	107°	215°	329°	415°	468°	503°
22,3	14,2	11,6	7,6	2,8	0,9	0,0mg

Die von der Glaswand auf die Wasseroberfläche ausgeübte Kapillaranziehung beträgt nach Bunsens Rechnung Hunderte von Atmosphären. Die Dicke der Wasserschichten betrug:

bei 23°	0,00001052 mm	für	4° C
,, 107°	0,00000670 ,,	,,	4° C
,, 215°	0,00000547 ,,	,,	4° C
,, 329°	0,00000363 ,,	,,	4° C
,, 415°	0,00000132 ,,	,,	4° C
,, 468°	0,00000042 ,,	,,	4° C
,, 503°	0,00000000 ,,	,,	4° C

Die Kenntnis der wahren Ursachen der Wasserhaut verdanken wir Warburg und Ihmori[115]). Sie unterscheiden zwischen der temporären Wasserhaut, die in einem Raume von dem Dampfdruck 0 verschwindet, und der permanenten Wasserhaut, die erst durch Anwendung hoher Temperaturen ausgetrieben werden kann. Mittels einer besonders konstruierten Wage stellen sie das Gewicht der temporären Wasserhaut fest. Es zeigte sich, daß die Wasseraufnahme eines alkalihaltigen Glases verhältnismäßig beträchtlich war, wenn die Gläser frisch geblasen zur Untersuchung kamen, daß sie aber sehr klein oder unmerklich wurde, wenn sie vorher etwa 5 Minuten mit kochendem Wasser behandelt waren. Durch diese Behandlung wird die Glasoberfläche ärmer an Alkali und verliert ganz oder zum größten Teil die Eigenschaft oberhalb des Taupunktes eine durch die Wage meßbare Wasserhaut zu bilden. An einem elektrolytisch mit Kieselsäure überzogenen alkalihaltigen Glas oder an alkalifreiem Glas war eine Wasserhaut nicht nachweisbar. Daraus ziehen die beiden Forscher den Schluß, daß freies oder lose gebundenes Alkali die Ursache der temporären Wasserhaut ist.

Das Ansteigen der Leitfähigkeit reinen Wassers beim Aufbewahren in Glasgefäßen benutzte Pfeiffer[125]) als Maß der Löslichkeit von Glas in Wasser. Er untersuchte bei 10,20 und 30° Thüringer Glas von der Zusammensetzung:

1,9	Al_2O_3	12,2	CaO
65,2	SiO_2	0,8	Fe_2O_3
17,4	Na_2O	0,8	PbO
1,8	K_2O	0,4	MnO

Die Leitfähigkeit nimmt anfangs rasch ab (verwitterte Oberfläche) und nähert sich dann einem für die betreffende Temperatur konstanten Wert, $\Delta_0^{(t)}$, der für das betreffende Glas eine Konstante ist:

t =	10	20	30° C
$\Delta_0^{(t)}$ =	25	100	673

reduziert auf 20°.

Der Wert $\Delta_0^{20} = 100$ entspricht einer Auflösung von 1—2 Millionstel mg Glas auf 1 qcm in 1 St.

Der Wert $\Delta_0^{(t)}$ wird mehr oder weniger stark herabgedrückt, wenn man das Glas genügend lange einer höheren Temperatur aussetzt; umgekehrt wird durch längeres Behandeln des Glases bei tiefer Temperatur seine Löslichkeit für eine höhere nicht wesentlich beeinflußt.

Kohlrausch[126]) bestimmte das Verhalten einer größeren Anzahl Gläser gegenüber Wasser durch die Leitfähigkeit der Glaslösung bei 18° C bezogen auf K-Quecksilber $\times 10^{10}$. Kommt auf 1 qcm natürliche Oberfläche etwa 1 ccm Wasser, so beträgt die auf den qcm bei 18° gelöste Menge in mg:

	in den ersten Tagen täglich	nach einigen Monaten taglich	gesamt in 100 Tagen mg/qcm
Glas mittlerer Güte	1/6000	1/15000	0,01

Wasser von 80° löst in 20 St. etwa das 6fache; für schlechte Gläser verzehnfachen sich die Werte (nach längerem Stehen bei 18° 100 mg auf 1 L, nach 20 St. bei 80° 500 mg auf 1 L). Von besseren Gläsern wird bei 18° im Tag $^{1}/_{100000}$ mg/qcm gelöst.

Neben diesen natürlichen Oberflächen wurden Glaspulver untersucht. 0,8 bis 1,5 g Glaspulver wurden mit der 20fachen Wassermenge in einer Flasche übergossen und bei 18° 4 Tage unter 12—20maligem täglichen Umschütteln behandelt, dann erfolgte alle 10 Tage ein frischer Aufguß mit der 100fachen Wassermenge. 1 g Pulver entsprach etwa 1 qm Oberfläche, wobei allerdings Fehler bis zu 30% möglich sind. Das Leitvermögen der Lösung vermindert um das der Flasche und des Wassers betrug:

Gewichtsprozente

Nr.		Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO
	Kalk-Gläser.							
7.	Jenaer Normalglas . .	2,5	2,0	67,3	14,0	—	—	7,0
10.	Engl. Kronglas	—	1,5	69,7	5,0	15,0	—	8,5
11.	Thür. Glas A	0,67	—	75,0	11,8	4,24	—	8,29
12.	Böhm. Kaliglas . . .	0,5	—	78,0	1,4	13,3	—	6,8
13.	Thür. Glas B	3,6	—	65,7	13,8	6,8	—	9,8
14.	Feils Kronglas	—	1,0	66,6	8,0	14,0	—	7,0
15.	Thür. Glas C	0,4	—	71,2	14,3	7,1	0,2	6,1
16.	Thür. Glas D	2,8	—	66,7	14,1	6,1	—	10,1
17.	Schlecht. Thür. Glas E.	1,8	—	68,5	16,0	5,9	—	7,3
18.	Desgl. F	2,14	—	69,71	17,48	5,91	—	4,42
	Kalkfreie Gläser.							
19.	Spez. Zink-Baryt-Kron	—	3,0	51,6	1,0	8,0	—	—
20.	Schwerstes Baryt-Kron	—	4,5	40,9	—	4,0	—	—
21.	Baryt-Kronglas . . .	—	3,0	58,75	3,0	10,0	—	—
22.	Gew. Zink-Kron . . .	—	1,5	65,25	6,0	12,0	—	—
23.	Bor. Silikat-Kron . . .	1,2	6,5	70,5	11,0	10,5	—	—
24.	Engl. Kron m. Baryt .	—	2,5	65,6	5,0	14,9	—	—
25.	Kali — Kronglas . . .	—	—	50,6	—	32,0	—	—
	Bleigläser.							
9.	Schwerstes Flint S 164	—	—	21,8	—	—	—	—
26.	Sehr schwer. Flint . .	—	—	35,6	—	4,0	—	—
27.	Gewöhnl. Flint	—	—	45,0	0,5	8,0	—	—
28.	Engl. leicht. Flint . .	—	—	52,92	1,39	8,06	—	—
8.	Extra leicht. Flint. . .	—	—	60,0	4,5	7,9	—	—
29.	Blei-Kristall	—	—	56,1	0,6	12,1	0,1	—
	Gläser ohne Si.			P_2O_5				
30.	Leicht. Phosph.-Kron .	10,0	3,0	69,7	—	12,1	4,0	—
31.	Borat-Flint	12,01	54,63	—	3,01	—	—	—

Das Leitvermögen gibt nur ein relatives Maß für die Menge (C) des in 1 L Gelösten $\frac{C}{K} = R$. Hohes R deutet darauf hin, daß Substanzen, die nur wenig zum Leitvermögen beitragen, in Lösung gegangen sind, z. B. SiO_2, B_2O_3. Für schlechte Gläser ist $R < 1$.

In gleicher Weise wurden die Pulver folgender Gläser mit der 100fachen Wassermenge bei 18° behandelt[88]:

K_{18}.(1:100 H_2O)

Nach	Alkalifreies Glas I.	Alkalifreies Glas II.	Geräteglas G	Gehlberger Glas Nr. 11	16 III Jenaer Therm. Glas Nr. 7	Böhmisches Kaliglas Nr. 12
2 Minuten	9	6	22	55	46	33
1 Stunde	14	11	26	71	62	41
1 Tag	18	16	33	104	88	75
6 Tage	22	18	38	130	111	97

Mylius[127, 128]) benutzte zur Bestimmung des Angriffs von Wasser auf Glas eine ätherische Eosinlösung. Die zu untersuchenden Gefäße wurden zur Beseitigung der oberflächlichen Verwitterungsprodukte 3 Tage mit kaltem Wasser (20° C) behandelt, die Lösung weggegossen und dann 3 Tage mit frischem Wasser von 20° behandelt. Die Lösung wird auf ihren Gehalt an Alkali geprüft und zwar nach dem Titrationsverfahren, wenn mehr als 0,1 mg Na_2O im L gelöst sind, nach der

(Volumprozente s. Tabelle S. 92).

ZnO	BaO	PbO	As_2O_3	MnO	20:1 Aufgüsse von Wasser je 100:1 I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
7,0	—	—	—	0,2	260	44—	25—	19	15+	10	—
—	—	—	0,2	0,1	470+	58	38	26	—	—	—
—	—	—	—	—	360	74	25—	16—	16+	12	10
—	—	—	—	—	380+	82—	61+	50—	40	—	—
—	—	—	—	0,3	400—	78—	41	28+	18—	19	—
3,0	—	—	0,3	0,1	470+	103—	67+	41	36	—	—
—	—	—	—	0,2	670—	147—	79+	45—	41	—	—
—	—	—	—	0,2	600	150—	96—	75—	60+	42—	—
—	—	—	—	0,5	1100—	310—	190+	130—	99	—	—
—	—	—	—	0,34	2400—	770—	530+	380—	370	—	—
13,0	20,0	3,0	0,3	0,1	98—	14	5	5+	—	—	—
12,0	38,2	—	0,3	0,1	116—	17	8	7+	—	—	—
5,0	20,0	—	0,2	0,05	180	36—	17—	12—	10+	—	—
15,0	—	—	0,2	0,05	230—	36	20	18+	—	—	—
—	—	—	0,2	0,1	490	71	28	20+	—	—	—
2,0	9,5	—	0,4	0,1	650	190—	100—	80—	84+	69	73
12,0	5,0	—	0,3	0,1	6900	2360	1400	1200	—	—	—
—	—	78,07	0,08	0,05	5—	0	0	0	—	—	—
—	—	60,1	0,2	0,1	40—	1	0	0	—	—	—
—	—	46,2	0,2	0,1	210	13	8	7+	—	—	—
—	—	37,27	0,25	0,11	310+	26—	9+	7	7	—	—
—	—	27,3	0,2	0,1	300	59	24	17—	12—	14	—
—	—	31,1	—	—	590—	87	36—	34	37+	—	—
—	—	—	1,2	—	460—	112+	52—	53	76+	—	—
12,02	—	18,03	0,3	—	1000+	420	280	165	—	—	—

\+ bedeutet 1—2° höhere Temperatur als 18°.
— „ 1—2° niedrigere „ „ 18°.

kolorimetrischen Methode, wenn es sich um kleinere Mengen Alkali als 0,1 mg handelt.

Titrationsverfahren: 100 ccm Glaslösung wurden in einem Stöpselglas mit etwa 20 ccm sehr verdünnter ätherischer Eosinlösung (nicht mehr als 2 mg Eosin auf 1 L) überschichtet und unter kräftigem Umschütteln mit tausendstel Normalschwefelsäure titriert. Jedes ccm Säure ist 0,031 mg Na_2O oder 0,047 K_2O äquivalent.

Nr.		Spez. Gew.	Brech-verhält.	Volumenprozente Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	BaO	PbO	As_2O_3	MnO
	Kalk-Gläser.														
7.	Jenaer Normalglas . . .	2,59	—	1,52	1,77	69,0	14,5	—	—	7,74	5,35	—	—	—	0,18
10.	Engl. Kronglas	2,50	1,517	—	1,36	73,6	5,1	10,1	—	9,62	—	—	—	0,06	0,09
11.	Thür. Glas A	2,46	—	0,40	—	76,2	11,6	2,75	—	9,03	—	—	—	—	Spur
12.	Böhm. Kaliglas . . .	2,37	—	0,31	—	81,8	1,41	8,87	—	7,61	—	—	—	—	—
13.	Thür. Glas B	2,52	—	2,18	—	68,2	13,9	4,53	—	10,9	—	—	—	—	0,3
14.	Feils Kronglas	2,53	1,518	—	0,91	70,8	8,23	9,49	—	7,97	2,36	—	—	0,10	0,09
15.	Thür. Glas C	2,46	—	0,24	—	73,1	14,2	4,63	0,31	7,33	—	—	—	—	0,18
16.	Thür. Glas D	2,48	—	1,7	—	68,8	14,1	4,0	—	11,2	—	—	—	—	0,2
17.	Schlecht. Thür. Glas E	2,48	—	1,1	—	70,6	15,9	3,9	—	8,1	—	—	—	—	0,4
18.	Desgl. F	2,45	—	1,3	—	72,1	17,5	3,9	—	4,9	—	—	—	—	0,3
	Kalkfreie Gläser.														
19.	Spez. Zink-Baryt-Kron	3,11	1,565	—	3,27	65,6	1,23	6,47	—	—	12,2	9,97	1,03	0,11	0,08
20.	Schwerstes Baryt-Kron	3,52	1,604	—	5,42	57,3	—	3,58	—	—	12,5	21,0	—	0,13	0,16
21.	Baryt-Kronglas . . .	2,87	—	—	3,13	71,4	3,53	7,78	—	—	4,50	9,52	—	0,07	0,05
22.	Gew. Zink-Kron . . .	2,64	1,520	—	1,41	71,6	6,38	8,40	—	—	12,2	—	—	0,07	0,03
23.	Bor. Silikat-Kron . . .	2,47	1,507	0,75	5,90	74,8	11,3	7,11	—	—	—	—	—	0,06	0,06
24.	Engl. Kron mit Baryt .	2,61	1,517	—	2,44	74,9	5,52	10,9	—	—	1,69	4,25	—	0,14	0,10
25.	Kali-Kronglas	2,72	1,531	—	—	61,7	—	24,9	—	—	10,8	2,38	—	0,11	0,07
	Bleigläser.														
9.	Schwerstes Flint S 164	5,86	—	—	—	50,9	—	—	—	—	—	—	49,0	0,07	0,01
26.	Sehr schwer. Flint . .	4,51	1,720	—	—	65,4	—	4,68	—	—	—	—	29,7	0,11	0,15
27.	Gewöhnl. Flint	3,59	1,616	—	—	71,2	0,77	8,08	—	—	—	—	19,7	0,09	0,12
28.	Engl. leicht Flint . .	3,21	1,574	—	—	76,0	1,93	7,39	—	—	—	—	14,4	0,11	0,14
8.	Extra leicht Flint . .	2,94	1,548	—	—	78,0	5,66	6,61	—	—	—	—	9,55	0,08	0,08
29.	Blei-Kristall	3,04	—	—	—	77,0	0,80	10,6	0,12	—	—	—	11,5	—	—
	Gläser ohne Si.					P_2O_5									
30.	Leicht. Phosph.-Kron .	2,58	1,516	11,3	4,98	56,6	—	14,8	11,6	—	—	—	—	0,72	—
31.	Borat-Flint	2,77	1,574	10,0	66,3	—	4,12	—	—	—	12,6	—	6,87	0,15	—

Kolorimetrische Prüfung: 100 ccm Glaslösung werden in einem kugeligen Scheidetrichter von 150 ccm Inhalt mit 20 ccm ätherischer Eosinlösung (0,1 mg auf 1 L mit Wasser gesättigten Äther) geschüttelt. Die wäßrige, jetzt durch Eosinnatrium rot gefärbte Schicht läßt man in einen zweiten gleichen Scheidetrichter fließen und schüttelt sie dort zur Entfernung von etwas vom Wasser aufgenommenem freiem Eosin mit 10 ccm wäßrigem Äther aus.

Die Vergleichslösung wird hergestellt, indem man 0,01 g Jodeosin in etwa 0,4 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH löst und die Lösung auf 1 L Wasser verdünnt. (In braunen Flaschen aufbewahren.) 10 ccm dieser Lösung werden mit Wasser auf 110 ccm verdünnt und in den einen Zylinder eines Wolffschen Kolorimeters gebracht (Höhe a). In den zweiten Ziinder läßt man so viel der zu untersuchenden Lösung fließen, daß beim Durchblick die Flüssigkeitsschichten in beiden Zilindern dieselbe Farbstärke haben (Höhe b). Dann verhalten sich die Farbstoffmengen in beiden Lösungen umgekehrt wie die Schichtdicken. Das Volumen der alkalischen Eosinlösung, welches der Färbung der ganzen wäßrigen Schicht äquivalent ist, ist gleich der Anzahl der abgemessenen Kubikzentimeter (10) multipliziert mit dem Verhältnis der Höhen $\left(\frac{a}{b}\right)$, hiervon sind 5,6 ccm abzuziehen, die der Eosinmenge äquivalent sind, die 100 ccm Wasser bei dem beschriebenen Verfahren aufnehmen. Jedes ccm dieser Vergleichslösung entspricht 0,00102 mg Na_2O oder 0,00155 mg K_2O. Es entsprechen also 100 ccm der zu untersuchenden Glaslösung $\left(10.\frac{a}{b} - 5{,}6\right)$ .0,00102 mg Na_2O.

Es ergaben sich für folgende 6 Gläser die Werte:

(Tabelle s. S. 94 links.)

Einige weitere Gläser untersuchte Förster[134]) ebenfalls nach der Eosinmethode, wobei er die Behandlungsdauer von 3 auf 7 Tage ausdehnte:

(Tabelle s. S. 94 rechts.)

In gleicher Weise wurde von der Phys. Techn. R. A. Jenaer Geräteglas 196III untersucht[136, h]).

	mg $^1/_{1000}$ Na_2O auf 100 qcm 8 Tage 20°
Jenaer Geräteglas	
ungekühlt	4,3
gekühlt	3

Während Quincke[138]) aus Beobachtungen über die kapillaren Steighöhen in verschiedenen Gläsern den Schluß zieht, daß die Glaswand, selbst bei vollkommener Benetzung, einen Einfluß ausübt, kommt Volkmann[129]) zu dem Ergebnis, daß geringe Verunreinigungen des Wassers eine nur geringe Änderung der Oberflächenspannung verursachen und infolgedessen ein Einfluß des Glases auf die Oberflächenspannung des Wassers in Kapillarröhren nicht stattfindet. In einer zwischen beiden Forschern geführten Diskussion verteidigt jeder seine Methode. Volkmann[140, 142]), reinigte die Röhren in Kalilauge und Wasser und benutzte sie noch feucht; Quincke[141]) benutzte frisch ausgezogene Kapillarröhen entweder sofort, oder nach dem Zuschmelzen und längeren Lagern. Auch eine Untersuchung Volkmanns[143]) nach dem Quinckeschen Verfahren konnte einen meßbaren Einfluß der Glasart auf die Kapillaritätskonstante des Wassers nicht nachweisen.

Ficker[144]) macht auf den erheblichen Einfluß der Alkaliabgabe auf Bakterien aufmerksam. Cholerakeime reagieren auf die kleinsten Alkalimengen mit erhöhter Leistungsfähigkeit. Gewöhnliche Gläser haben infolge ihrer Alkaliabgabe eine keimbegünstigende Wirkung, die bei Jenaer Geräteglas nicht vorhanden ist.

Auf Grund der bei der Eosinmethode erhaltenen Werte teilt Mylius[148, 159]) die chemischen Gerätegläser in folgende 6 Gruppen:

Klassen der Gläser	$^1/_{1000}$ mg Alkali 1 Woche Wasser 18°	3 Stunden Wasser 80°
1. Quarz	—	—
2. Wasserbeständige Gläser (z. B. Jenaer Glas 59III)	0— 4	0— 15
3. Resistente Gläser (z. B. Stassches Glas)	4— 12	15— 45
4. Härtere Apparatengläser (z. B. Jenaer Thermometergl. 16III)	12— 36	45—150
5. Weichere Apparatengläser (z. B. Bleikristallglas)	36—150	150—600
6. Mangelhafte Gläser	über 150	über 600

Nr.		Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	PbO	MnO	Alkaliabgabe an H_2O ausgedrückt in $^1/_{1000}$ mg Na_2O in 8 Tagen bei 20°
1.	Kalkfreies Natronborosilikat	5,0	12	71,9	11,0	—	—	—	—	0,05	2,5
2.	Na-armes tonerdehaltiges Zinkkalkglas . .	3,5	—	74,4	9,8	—	7,0	5	—	0,3	2,1
3.	Kalkreiches alkaliarmes Glas	0,3	—	75,9	7,6	5,8	10,4	—	—	—	10,7
4.	,, ,, ,, ...	0,6	—	76,6	6,7	6,6	9,5	—	—	—	8,9
5.	,, ,, ,, ...	0,4	—	76,8	6,4	6,2	10,0	—	—	0,2	13,1
6.	Gutes Kalkalkaliglas	0,3	—	76,3	8,3	7,0	8,1	—	—	—	14,0
7.	,, ,, ...	0,5	—	75,1	4,9	11,8	7,6	—	—	0,1	14,5
8.	,, ,, ...	0,3	—	77,6	10,0	4,3	7,8	—	—	—	14,9
9.	,, ,, ...	0,4	—	77,2	10,1	4,6	7,7	—	—	—	17,8
10.	Zinkoxyd- und tonerdehalt. Kalknatronglas	2,5	2	67,5	14,0	—	7,0	7	—	—	16,6
11.	Kalkreiches, tonerdehaltiges Natronglas . .	2,9	—	70,6	14,3	0,6	11,2	—	—	0,4	27,0
15.	Alkalireiches Glas	0,4	—	74,1	9,0	9,7	6,8	—	—	Spur	32
16.	,, , tonerdehaltiges Natronglas .	3,2	—	68,9	13,7	6,7	7,2	—	—	0,3	77
17.	Bleikristallglas	—	—	57,3	—	12,7	—	—	30	—	74

Bezeichnung	Al_2O_3 + Fe_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	Mn_2O_3	Abnahme nach 3täg. Vorbehandlung bei 20° in 3 Tagen mit Wasser von 20° in mg/1000 Na_2O auf 1 qdm
Kolbenglas Kähler-Martini	1,00	—	75,4	9,3	4,4	9,9	—	—	1
Kolbenglas Schweig & Co.	0,30	—	78,8	10,1	3,6	7,2	—	—	1,5
Geräteglas v. Kavalier	0,20	—	79,1	6,4	6,7	7,6	—	—	2,1
Normalglas 16III	2,50	2,0	67,3	14,0	—	7,0	7,0	0,2	4
Hohlglas Böhmisches	0,60	—	76,5	9,2	5,5	8,2	—	—	10
Kolbenglas Leyb. Nachf.	0,60	—	76,5	10,4	6,6	5,9	—	—	13
Kolbenglas Schilling	2,2	—	73,1	13,4	5,3	5,8	—	0,2	26

Die von der Sophienhütte (Bock und Fischer, Ilmenau)[149]) hergestellten Gläser ergaben nach den Untersuchungen der Phys. Techn. Reichsanst. nach 3-tägiger Vorbehandlung mit Wasser.

	8 Tage H_2O mgr Na_2O auf 100 qcm 20°
Röhrenglas	0,13
Prima Geräteglas	0,16

Walker[155]) bestimmte die Leitfähigkeit ahnlich wie Kohlrausch an einer Anzahl deutscher und amerikanischer Gerätegläser. Die Gefäße wurden 24 Stunden bei 20—25° mit Wasser gefüllt stehen gelassen, ausgespült, getrocknet und dann mit reinstem Wasser (spez. Leitfähigkeit $6{,}5.10^{-6}$ bei 19°) 24 Stunden bei 20—25° C stehen gelassen; es ergaben sich folgende Werte für die Leitfähigkeit:

(Tabelle s. rechtsstehend.)

Walker		$(Al,Fe)_2O_3$	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	MnO	As_2O_5	$K.10^6$
Kavalier Böhmen	Kolben 2009	0,64	—	76,02	7,60	7,72	0,30	7,38	—	Spur	—	300
	Becher 2010											298
Greiner & Friedrichs Resistenz-Glas Marke R nach Weber	Kolben 2011	2,32	5,53	68,0	10,17	1,82	5,04	4,80	2,40	0,14	0,24	291
	Becher 2012											288
Wiener Normalgeräteglas	Kolben 2013	0,66	2,15	74,0	9,69	5,51	0,16	7,76	0,24	0,01	—	299
	Becher 2014											295
Thüringer Glas	Becher 2019	0,90	—	74,36	14,83	0,14	0,16	9,40	—	Spur	—	295
Schott & Gen.	Becher, Flaschen	2,77	7,88	66,74	8,99	0,08	4,50	0,28	8,28	0,65	—	294
	Erlenmeyer 2020											—
W. T. Co. Nonsol	2021	3,78	6,23	65,04	12,72	0,08	1,44	1,75	8,88	0,04	—	296
Amerikanisches Glas	Becher, Kolben	2,08	—	68,09	12,32	6,49	3,82	5,90	—	1,12	—	298
	Erlenmeyer 2022											—
Böhmisches Glas	2023	1,00	—	73,80	8,59	7,67	0,08	7,88	—	1,04	—	337

Für das 1910 in den Handel gebrachte Jenaer Geräteglas 1447III beträgt nach Untersuchungen der Phys. R. A.[165]) die Alkaliabgabe von gebl. Rundkolben nach 3tägiger Vorbehandlung in 1 Woche an Wasser von 18° C nicht gekühlt 3,2 mg $^1/_{1000}$ Na_2O auf 100 qcm, gekühlt 1,0 $mg/_{1000}$.

Eine Zusammenfassung der Methoden zur Prüfung der Glasarten mit Jodeosin gibt Mylius[176]) in der Silikatzeitschrift 1913. Er unterscheidet zwischen dem Extraktionsverfahren und der Oberflächenfärbung. Bei ersterem wird das Glas durch Wasser extrahiert und das in Lösung gegangene Alkali maßanalytisch oder kolorimetrisch bestimmt, bei letzterer wird das Glas direkt mit der wasserhaltigen ätherischen Eosinlösung in Berührung gebracht, wodurch sich eine dünne Schicht eosinsaures Alkali auf der Oberfläche niederschlägt. Von den bei der Herstellung und Aufbewahrung auftretenden zufälligen Änderungen der Oberfläche kann man sich entweder durch eine gleichartige Vorbehandlung oder durch Verwendung frischer Bruchflächen unabhängig machen. Die Anfangsgeschwindigkeit, mit welcher Alkali hydrolytisch aus dem Glase in Freiheit gesetzt wird, wird durch die „natürliche Alkalität" ausgedrückt (Anzahl mg Jodeosin, die in 1 min aus ätherischer Jodeosinlösung von 18° auf 1 qm frischer Bruchfläche niedergeschlagen werden). Für die Technik viel wichtiger als die natürliche Alkalität ist die Bestimmung der Veränderungen, die während des Gebrauchs

entweder durch Lösungsprozesse (Hohlgläser) oder durch Verwitterung (bei dauernder Berührung mit Luft) hervorgerufen werden. Die „Lösungsalkalität" wird bestimmt durch die Menge Jodeosin auf das qm, die äquivalent ist dem alkalischen Gehalt des wäßrigen Auszugs von 7 Tagen bei 18° und von 3 Stunden bei 80° nach 3tägiger Vorbehandlung mit Wasser bei 18°. Die „Verwitterungsalkalität" entspricht der Anzahl mg Jodeosin auf das qm, die auf der frischen Bruchfläche nach einer 7tägigen Verwitterung in mit Wasser gesättigter Luft bei 18° niedergeschlagen wird. Nach der Verwitterungs- und Lösungsalkalität teilt Mylius die technischen Gläser in folgende 5 Klassen, wobei in Zweifelsfällen über die hydrolytische Einschätzung die Verwitterungsalkalität als maßgebend betrachtet wird:

Hydrolytische Klassifikation der Gläser.
Milligramme Jodeosin auf ein Quadratmeter.

Klassen	Glasarten	Verwitterungs-Alkalität Färbung an Bruchflächen	Lösungsalkalität bei Hohlglas I. Auszug 18°	II. Auszug 18°	III. Auszug 80°
I. Klasse	Wasserbeständige Gläser	0— 5	?	0— 5	0— 20
II. Klasse	Resistente Gläser	5—10	?	5— 16	20— 61
III. Klasse	Härtere Apparatengläser	10—20	?	16— 49	61—202
IV. Klasse	Weichere Apparatengläser	20—40	?	49—202	202—809
V. Klasse	Mangelhafte Gläser	über 40	?	über 202	über 809

1 g freies Jodeosin ($C_{20}H_8J_4O_5$, Mol.-Gew. 835,7) entspricht 1,053 g Natriumjodeosin ($Na_2C_{20}H_6J_4O_5$, Mol.-Gew. 879,7) worin 0,0742 g Natron (Na_2O) enthalten sind. Die notwendigen Reagenzien sind:

1. Ätherische Jodeosinlösung A: 0,5 g Jodeosin in 1 L. 0,53 g Natriumjodeosin werden in 30 ccm Wasser gelöst, dann 15 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 hinzugefügt und der in Flocken ausgeschiedene Farbstoff in 1 L wasserhaltigem Äther gelöst. Die in einem großen Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht getrennte ätherische wird dreimal mit je 30 ccm Wasser durchgeschüttelt, wobei das letzte Waschwasser stark rot gefärbt sein muß. Aufbewahrung: in schwarzer Stöpselflasche.
2. Empfindliche Jodeosinlösung B: Die Lösung A ist lichtempfindlich und wird durch Oxydation allmählich sauer. Um sie besonders empfindlich zu machen, werden in einer 300 ccm-Flasche 30 ccm einer 1%igen wäßrigen Natrium-Jodeosinlösung, in der sich einige erbsengroße Glasstücke befinden, mit ätherischer Eosinlösung A völlig aufgefüllt, so daß beim Einfügen des Stöpsels ein Überlaufen stattfindet und die Luft vollständig verdrängt wird. Vor dem Gebrauch wird gut durchgeschüttelt. Die für den Versuch vorsichtig abgegossene Lösung B wird nach dem Versuch zurückgegossen und das fehlende durch Lösung A ergänzt, da Lösung B stets in ganz gefüllter Flasche aufzubewahren ist.
3. Verdünnte Jodeosinlösung C: Frische Lösung B wird durch wasserhaltigen Äther auf das 5fache verdünnt. 1 ccm C enthält dann 0,1 mg Jodeosin.
4. Wäßrige Vergleichslösung von Natriumjodeosin D: 0,01053 g Natriumjodeosin werden in 1 L Wasser gelöst. 1 ccm enthält 0,01 mg Jodeosin. In schwarzer Flasche monatelang haltbar.
5. Wäßriger Äther E: Neutraler Äthyläther (D = 0,70—0,72) wird bei 18° durch Schütteln mit Wasser gesättigt und in dunkler Flasche aufbewahrt.
6. Trockner Äther F: Neutraler Äther wird über geglühtem, gepulvertem Natriumkarbonat in fast gefüllter Flasche geschüttelt und für den Gebrauch abgegossen.
7. Neutrales Wasser G: Destilliertes Wasser wird beim Aufbewahren in Glasgefäßen meist alkalisch und muß daher durch Zusatz von n/10 H_2SO_4 neutralisiert werden (z. B. auf einen Ballon Wasser 30—50 ccm). Die Prüfung geschieht durch Schütteln mit verdünnter Eosinlösung C. (siehe Schüttelprozeß). Das Wasser wird so gestellt, daß 100 ccm eine 0,056 mg Jodeosin äquivalente Färbung erhalten; diese Färbung nimmt das absolut reine Wasser beim Schüttelprozeß an.
8. Alkalisches Wasser H: 0,1 g geglühtes Natriumkarbonat wird in 1 L dest. Wasser gelöst.

Extraktionsverfahren: a) Dreitägige Vorbehandlung mit Wasser. Vier gut mit Wasser ausgespülte Rundkolben

von etwa 250 ccm Inhalt werden bis zum Rand gefüllt 3 Tage bei 18° stehen gelassen und dann entleert.

b) Siebentägige Extraktion bei 18°. Die Kolben werden mit neutralem Wasser bis zum Halsanfang gefüllt und 7 Tage bei 18° stehen gelassen. Der Gehalt der Glaslösung wird alkalimetrisch bestimmt (s. u.).

c) 3stündige Extraktion bei 80°. Die entleerten Kolben werden mit neutralem Wasser gefüllt und 3 St. mit Porzellandeckel bedeckt im Wasserbad auf 80° erhitzt. Die erkaltete Glaslösung wird alkalimetrisch untersucht.

Alkalimetrische Prüfung der Glaslösung. 100 ccm Glaslösung werden mit 20 ccm verdünnter Jodeosinlösung C im oberen Gefäß eines Doppelscheidetrichters geschüttelt. Erscheint darauf die obere ätherische Schicht noch stark gelb gefärbt, so ist der Fall zur kolorimetrischen Bestimmung geeignet.

Man läßt die wäßrige rote Schicht in das untere Gefäß ablaufen, fügt durch den Tubus 10 ccm wasserhaltigen Äther E hinzu, schüttelt gut durch und läßt bei geöffnetem Tubus die rote Lösung vom Äther scharf getrennt in das eine Kolorimetergefäß laufen, wo sie einen Raum von 110 ccm einnimmt. Das geeignetste Kolorimeter ist das Wolffsche, dessen Prismenokular die gleichzeitige Durchsicht durch beide Zilinder gestattet. In das 2. Kolorimetergefäß bringt man soviel Natrium-Jodeosinvergleichslösung D, bis in beiden Feldern Farbgleichheit vorhanden ist. Das Volumen der Vergleichslösung wird abgelesen und dann mit alkalischem Wasser auf das Volumen der Glaslösung verdünnt. Sollte jetzt noch eine Differenz in der Intensität der Färbung bemerkbar sein, so kann man diese durch Abgießen der einen Lösung ausgleichen. Bei erzielter Farbgleichheit verhalten sich dann die Gewichtsmengen des Farbstoffes in beiden Lösungen umgekehrt wie ihre Schichtendicke (Volumen). Die Eosinfärbung von 100 ccm der ursprünglichen Glaslösung (durch Ätheraufnahme auf 110 ccm angewachsen) entspricht dem durch das Alkali absorbierten Jodeosin, vermehrt um die Menge des Farbstoffes, welche 100 ccm des als Lösungsmittel dienenden Wassers bei dem Schüttelprozeß aufnehmen. Diese letztere Menge beträgt 0,056 mg Jodeosin, welche in 5,6 ccm der roten Vergleichslösung enthalten sind. Dieses Volumen ist also von den verbrauchten Kubikzentimetern der Natrium-Jodeosinlösung D in Abzug zu bringen.

Sind die dem Alkaligehalt in 100 ccm Glaslösung äquivalenten Jodeosinmengen größer als 1 mg, so ist die maßanalytische Bestimmung vorzuziehen. 100 ccm der Glaslösung werden in einem 200 ccm-Stöpselglase mit $^1/_{1000}$ Normal-Schwefelsäure titriert, bis die Neutralisation erreicht ist. Als Indikator dient hier der Zusatz von 5—6 Tropfen der ätherischen Jodeosinlösung A, nebst 20 ccm Äther. Mit dem Zusatz der $^1/_{1000}$ Normal-Schwefelsäure aus einer Bürette fährt man so lange fort, bis nach kräftigem Schütteln die wäßrige Schicht nicht mehr rötlich erscheint. 1 ccm der verbrauchten $^1/_{1000}$ Normal-Schwefelsäure ist dabei äquivalent 0,418 mg Jodeosin, entsprechend 0,031 mg Na_2O. Ein etwa zugesetzter Überschuß der Säure läßt sich mit $^1/_{1000}$ Normal-Natronlauge zurücktitrieren, wobei man mit dem Zusatz aufhört, wenn nach dem Umschütteln die wäßrige Schicht rötlich gefärbt wird. Der gefundene Eosinwert wird dann auf 1 qm Oberfläche umgerechnet.

Prüfung an frischen Bruchflächen. Erforderlich sind wenigstens 3 scharfkantige allseitig geschliffene und polierte Glasplatten von 6—10 mm Dicke, 3 cm Breite und 6 cm Länge. Die Platten werden mit einer gröberen dreikantigen Feile an einer Kante mit einer scharfen Kerbe versehen, durch Abspülen mit Wasser und Trocknen mit einem Handtuch gereinigt und dann fest in zwei mit Kork ausgelegte Feilkloben gespannt. Ein an beiden Handhaben ausgeübter gelinder Druck genügt dann zur Spaltung der Glasplatte in zwei mit glatten Bruchflächen versehene Hälften In Ermangelung geschliffener Platten kann man zur Herstellung brauchbarer Bruchstücke auch aus flüssigem Glase geformte sog. Glaszungen gebrauchen, stumpfkantige glatte Platten von 6—10 mm Dicke, 3 cm Breite und etwa 10 cm Länge. Die frische Bruchfläche stäubt man mit einem Tuschpinsel ab und stellt das Bruchstück mit Hilfe einer vergoldeten Pinzette schnell auf den Boden eines Präparatenglases von etwa 60 ccm Inhalt, das zu $^2/_3$ mit der empfindlichen Jodeosinlösung B bei 18° gefüllt ist. (Rote Tröpfchen der wäßrigen Schicht dürfen nicht mit übergeflossen sein.) Die Bruchfläche soll senkrecht stehen. Nach 1 Minute zieht man das Bruchstück heraus und bringt es schnell in ein zu $^2/_3$ mit trocknem Äther F gefülltes Präparatenglas, spült es unter Hin- und Herschwenken 1—2 sec ab und läßt es dann auf Filtrierpapier trocknen. Hierauf entfernt man mit einem mit alkalischem Wasser angefeuchteten Tuche den Farbstoff von der Kerbe und den Flächen außer der Bruchfläche. Hierauf spült man die Bruchfläche durch Eintauchen in ein mit 2—3 ccm alkalischen Wassers H ge-

fülltes Uhrglas ab. Die rote Lösung wird in die Kammer eines durch eine Scheidewand geteilten Porzellantiegels gegossen und durch eine erneute Abspülung der Bruchfläche mit 2 ccm Wasser ergänzt. In die 2. Kammer des Tiegels bringt man alkalisches Wasser und läßt aus einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Kapillarpipette soviel Vergleichslösung D tropfen, bis bei gleichem Volumen in beiden Gefäßkammern Farbgleichheit vorhanden ist. Durchschnittlicher Fehler $\pm$ 5%.

Bestimmung der Verwitterbarkeit. Die frisch durchbrochenen und mit einem Tuschpinsel abgestäubten Glasstücke werden (2—3 Paar der gleichen Glasart) mit der Bruchfläche nach oben auf eine auf kurzen Füßen in einem Präparatenglas von 200—300 ccm Inhalt ruhende saubere Glasplatte gestellt. Auf dem Boden befindet sich eine sehr dünne Schicht (etwa 5 ccm) reines Wasser. Das gut verschlossene Verwitterungsgefäß kommt 7 Tage bei 18° in einen Thermostaten, der aus einem mit Deckel versehenen Kupferblechzilinder besteht, der sich in einer mit Wasser gefüllten, gut isolierten Tonne befindet. Temperaturschwankungen von $\pm$ 1° C sind zulässig. Nach der Verwitterung läßt man die dem Gefäß entnommenen Bruchstücke einige Sekunden an der Luft liegen, damit der Überschuß des aufgenommenen Wassers verdunsten kann und behandelt sie dann genau so wie die frischen Bruchstücke. Bisweilen ist die infolge der Verwitterung verstärkte Alkalität so bedeutend, daß das verwitterte Glas mit einer tropfbar flüssigen Alkalikarbonatlösung bedeckt ist. In diesem Fall ist die direkte Oberflächenfärbung durch Eosinlösung nicht mehr anwendbar und das Extraktionsverfahren tritt an ihre Stelle. Das verwitterte Glasstück wird dann an den älteren Flächen mit einem feuchten Tuch gereinigt, die Bruchfläche aber auf einem Uhrglas mit neutralem Wasser vollständig abgespült. Die alkalische Lösung wird dann bei bestimmtem Volumen (z. B. 20 ccm) behufs der kolorimetrischen Bestimmung mit dem fünftel Volumen verdünnter äther. Eosinlösung C in derselben Weise geschüttelt, wie dies für den größeren Maßstab mit den Glaslösungen beschrieben worden ist.

b) Zersetzung durch kochendes Wasser. Fresenius[112]) fand, daß 1 L Wasser in einem Kolben aus böhmischem Glas stark eingedampft 14 mg Glas löst.

Emmerling[113]) untersuchte ein Glas von Groß-Rhüden, ein gewöhnliches Thüringer und böhmisches Glas und erhielt

	Abnahme nach 3stünd. Kochen in der St. bei 53,3 mm Radius in mg
Glas von Groß-Rhüden	2,6
Thüringer Glas . . .	2,5
Böhmisches Glas . .	1,9

Durch weitere Versuche ergab sich, daß die Wirkung kochenden Wassers proportional der Oberfläche und unabhängig von der Verdampfungsgeschwindigkeit ist und mit der Zeit rasch abnimmt. Auf gebrauchte oder mit Salzsäure vorbehandelte Kolben wirkt Wasser weniger stark als auf neue. Die Bestandteile des Glases finden sich in der kochenden Lösung un-

Glas	Al_2O_3 Fe_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO
1. Kaliwasserglas	0,2	—	69,3	3,4	27,1	—
2. Natronwasserglas	2,3	—	73,4	24,3	—	—
3. Gelbes alkalireiches Glas	1,8	—	60,5	15,4	13,2	0,05
4. Thüringer Glas (schlecht)	3,0	—	70,4	16,5	6,6	—
5. Thüringer Glas von Tittel & Co. . . .	0,4	—	71,5	14,3	7,1	0,2
6. Fensterglas	0,8	—	74,9	16,7	—	—
7. Bleiglas Nr. 249 aus Jena	—	—	61,12	6,0	12,0	1,0
8. Böhmisches Glas von Kavalier	0,5	—	78,3	1,4	13,3	—
9. Bleikristallglas aus Ehrenfeld	—	—	56,0	0,6	12,1	0,06
10. Thermometerglas 16 III aus Jena . . .	2,5	2,0	67,5	14,0	—	—
11. Zinkglas 362 aus Jena	—	4,0	65,58	7,0	13,0	—
12. Bleiglas 434 aus Jena	—	—	53,66	1,0	8,3	—
13. Bleiglas 483 aus Jena	0,5	—	44,75	0,2	7,3	—
14. Bleisilikat aus Jena	—	—	21,7	Spur	Spur	—

gefähr in denselben Verhältnissen wie im Glase selbst.

Mylius[120]) untersuchte die Angreifbarkeit von 14 verschieden zusammengesetzten Gläsern, indem er das Glas im Eisenmörser pulverte, und mit Hilfe zweier Siebe, von 72 und 121 Maschen auf das qcm auf möglichst gleiche Korngröße brachte. 8,01 ccm Glaspulver wurden mit 70 ccm dest. Wasser in einem Platinerlenmeyer 5 Stunden im Wasserbad erhitzt. Auf dem Erlenmeyer befand sich ein Rückflußkühler, der mit einem Kaliapparat zum Abschluß gegen die atmosphärische Kohlensäure versehen war. Vom vollständig erkalteten Filtrat wurden 60 ccm untersucht. Dabei ergaben sich folgende Werte.

(Tabelle s. S. 98 u. 99 unten.)

Nach der gleichen Methode untersuchten Mylius und Förster[122, 123]) Gläser folgender Zusammensetzung:

$2\ Na_2O.6\ SiO_2$ — $2\ K_2O.6\ SiO_2$

$1\frac{3}{4}\ Na_2O.\frac{1}{4}\ CaO.6\ SiO_2$ — $1\frac{3}{4}\ K_2O.\frac{1}{4}\ CaO.6\ SiO_2$

$1\frac{1}{2}\ Na_2O.\frac{1}{2}\ CaO.6\ SiO_2$ — $1\frac{1}{2}\ K_2O.\frac{1}{2}\ CaO.6\ SiO_2$

$1\frac{1}{4}\ Na_2O.\frac{3}{4}\ CaO.6\ SiO_2$ — $1\frac{1}{4}\ K_2O.\frac{3}{4}\ CaO.6\ SiO_2$

$1\ Na_2O.1\ CaO.6\ SiO_2$ — $1\ K_2O.1\ CaO.6\ SiO_2$.

Dabei ergab sich, daß im allgemeinen die Kaligläser bei weitem löslicher sind, als die Natrongläser, daß aber mit steigendem Kalkgehalt die Unterschiede immer mehr verschwinden. Natron und Kali werden im Glase sowohl durch die Kieselsäure, wie durch den Kalk gebunden, es entstehen Doppelsilikate von Kalk und Alkali.

Schott[124]) stellte an einer Reihe von Gläsern durch 5tagiges Kochen fest, daß der Angriff des Wassers auf Glas nicht nur in einer Auflösung des Glases besteht, sondern, daß das Wasser auch in die äußersten Schichten eindringt. Während die Natrongläser nach dem Kochen ein Erhitzen auf 150° ohne Gewichtsverlust ertrugen, trat bei den Kaligläsern ein erkennbarer Wasserverlust ein, der sich mehrfach durch Abschuppen oder Rissigwerden der Oberfläche bemerkbar machte.

Die von Kohlrausch[126]) untersuchten Glaspulver wurden nach ½jährigem kalten Auslaugen 7 St. mit den letzten Aufgüssen bei 80° behandelt und ergaben als Leitfähigkeit bei 18° C:

(Tabelle s. S. 102 links.)

Mylius[127]) behandelte verschiedene Gläser nach der Untersuchung bei 20° (S. 91, 94) eine Stunde bei 80° und erhielt folgende Werte:

CaO	ZnO	PbO	As_2O_3	MnO	Spez. Gew.	Summe des Gelösten in mg	Relative Löslichkeit n. d. Sauerstoff d. Alkali	Relative Löslichkeit bez. auf 16 III = 1
—	—	—	—	—	2,397	5733	290,9	291
—	—	—	—	—	2,431	2895,6	195,9	196
5,4	—	—	0,2 S	3,9	2,514	241,5	34,5	34
3,5	—	—	—	0,3	2,472	112,2	19,3	19
6,7	—	—	—	0,2	2,495	60,5	8,2	8
7,5	—	—	—	—	2,503	54,1	7,6	8
—	—	19,7	0,1	0,08	2,805	45,7	6,4	6
6,8	—	—	—	—	2,387	35,2	2,4	2,4
—	—	31,2	—	—	3,043	14,0	1,4	1,4
7,0	7,0	—	—	—	2,585	8,9	1	1,0
—	10,0	—	0,4	0,02	2,552	10,1	0,8	0,8
—	—	36,8	0,2	0,04	3,194	7,5	0,6	0,6
—	—	47,0	0,2	0,05	3,596	3,4	0,2	0,2
—	—	78,3	—	—	6,336	0,6	—	—

	Al_2O_3 Fe_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	Mn_2O_3	Abnahme nach 3täg. Vorbeh. b. 20° in 1 St. bei 80° mg $^1/_{1000}$
Kolbenglas Kähler-Martini	1,0	—	75,4	9,3	4,4	9,9	—	—	6,7
Kolbenglas Schweig. & Co.	0,3	—	78,8	10,1	3,6	7,2	—	—	8,9
Geräteglas von Kavalier	0,2	—	79,1	6,4	6,7	7,6	—	—	8,9
Normalglas 16 III	2,5	2,0	67,3	14,0	—	7,0	7,0	0,2	43
Hohlglas, Böhmisches . .	0,6	—	76,5	9,2	5,5	8,2	—	—	43
Kolbenglas Leyb. Nachf. .	0,6	—	76,5	10,4	6,6	5,9	—	—	176
Kolbenglas Schilling . . .	2,2	—	73,1	13,4	5,3	5,8	—	MnO 0,2	270

Weber und Sauer[130]) stellten bei 13 Gläsern Kochversuche an, um das für chemische Geräte geeignetste zu finden. 100 ccm-Kolben wurden zweimal mit kochendem Wasser ausgeschwenkt, getrocknet, gewogen und dann 5 St. mit dest. Wasser durch einzelne Flammen auf Asbestschälchen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers gekocht. Die guten Gläser entsprachen dem Zusammensetzungsverhältnis:

6—8 SiO_2 : 1 CaO : 1—1,5 K_2O : 1 Na_2O. Als bestes ergab sich das böhmische Verbrennungsglas:

Glassorten	schlecht 1	2	3	mittel 4	5	6
Al_2O_3	—	0,40	0,50	1,85	0,50	0,45
SiO_2	76,22	74,09	76,39	68,56	74,48	74,69
Na_2O	19,51	12,34	12,67	19,75	11,23	8,37
K_2O	—	7,32	4,94	2,24	6,64	8,64
MgO	—	—	—	—	—	—
CaO	4,27	5,85	5,50	7,60	7,15	7,85
Einwirkung von kochendem Wasser bei 5 St. (Abnahme eines 100 ccm Kolbens in mg)	62,5	31,5	29,5	17,0	13,0	9,5

Förster[135]) bestimmte nach der Eosinmethode für folgende Gerätegläser die Haltbarkeit:

Nummer des Glases	Al_2O_3 Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	mgr/1000 Na_2O auf 100 qcm nach 3täg. Vorbeh. mit H_2O von 20° u. 8tägiger Vorbeh. bei 20° bei darauf folgender 3stünd. Behandlung mit H_2O von 80°
1	0,4	76,8	6,4	6,2	10,0	0,2	27
2	0,3	76,3	8,3	7,0	8,1	—	56
3	0,5	75,1	4,9	11,8	7,6	0,1	45
4	0,3	77,6	10,0	4,3	7,8	—	50
5	0,4	77,2	10,1	4,6	7,7	—	66
6	2,9	70,6	14,3	0,6	11,2	0,4	98
7	0,4	74,1	9,0	9,7	6,8	Spur	217
8	3,2	68,9	13,7	6,7	7,2	0,3	654

Ferner bestimmte Förster[134]) an einigen Gläsern nach der Eosinmethode den Angriff von Wasser bei 80° in 3 St.:

	Alkaliabgabe an H_2O ausgedrückt in $^1/_{100}$ mg Na_2O in 3 St. bei 80°
1. Kalkfreies Natronborosilikat	2,7
2. Na-armes, tonerdehalt. Zinkkalkglas	6,3
3. Kalkreiches, alkaliarmes Glas	28,4
4. do.	28,2
5. do.	26,8
6. Gutes Kalkalkaliglas .	56
7. ,, ,, .	45
8. ,, ,, .	50
9. ,, ,, .	66
10. Zinkoxyd und Tonerde enth. Kalknatronglas	65
11. Kalkreiches, tonerdehalt. Natronglas . .	98
15. Alkalireiches Glas . .	217
16. Alkalireiches, tonerdehalt. Natronglas . .	654
17. Bleikristallglas	350

gut					Fensterglas	böhm. Verbrennungsglas
7	8	9	10	11	12	13
1,31	0,50	0,30	0,70	6,00[1])	1,50[1])	0,40[1])
66,75	74,12	77,07	74,40	61,78	71,22	79,82
3,07	11,97	10,78	11,65	12,13	12,28	—
15,50	4,86	3,75	4,40	—	—	13,28
—	—	—	—	4,00	—	—
13,37	8,55	8,10	8,85	16,05	15,00	6,50
7,5	7,5	5,0	4,5	3,5	1,0	0,5

[1]) $Al_2O_3 \times Fe_2O_3$.

Die Phys. Techn. R. A.[136,h]) untersuchte Jenaer Geräteglas nach 196 III der gleichen Methode und fand:

—	In 3 St. bei 80° Abnahme in mg/1000 Na_2O auf 100 qcm
Jenaer Geräteglas	
ungekühlt	18,2
gekühlt	5,15

Reinitzer[137]) fand, daß das Kochen in gewöhnlichen Glasgefaßen die Ergebnisse beim Titrieren mit $\frac{n}{10}$ Lösungen so stark beeinflußt, daß der Vorteil der Anwendung von zehnfach verdünnten Flüssigkeiten ganz verloren geht.

Etwa 300 ccm dest. Wasser wurden in einem Kochkolben aus gewöhnlichem weichem Glase mit etwas Kalkwasser versetzt und nach dem Wegkochen der Kohlensäure durch Zehntel-Normal-Salzsäure mit Lackmus violett titriert. Dann wurde die Flüssigkeit etwa 15 Min. lang gekocht. Sie war dabei rein blau geworden. Nach erneuter Einstellung des Neutralitätspunktes zeigte sich der Säureverbrauch von 12,74 ccm auf 12,77 ccm gestiegen. Zweimalige Wiederholung des Kochens brachte den Verbrauch auf 12,80 und 12,90 ccm. Der Einfluß des aus dem Glase gelösten Alkalis machte sich also hier deutlich geltend.

Weiter wurden 700 ccm dest. Wasser in einem neuen Kolben aus der Hütte von E. Kavalier in Böhmen vier St. hindurch unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Zur Neutralisation des dabei gelösten Alkalis waren 9,53 ccm Zehntel-Normalsäure erforderlich. Nachdem eine weitere Viertelstunde gekocht war, hatte sich der Verbrauch auf 10,22 ccm gesteigert; nochmaliges Kochen von gleicher Dauer brachte ihn auf 10,92 ccm. „Der Fehler ist demnach bei großen Flüssigkeitsmengen nach 15 Min. Kochdauer so bedeutend, daß er bereits durch Normalflüssigkeiten deutlich meßbar wird, so daß die Anwendung von Zehntel-Normallösungen ganz zwecklos wird.“

Der Versuch wurde dann mit einer Retorte aus bestem schwerschmelzbarem Kaliglas derselben Hütte wiederholt. Nach vierstündigem Kochen mußten 1,09 ccm Zehntel-Normalsäure zugesetzt werden, um das gelöste Alkali zu neutralisieren. Bei fortgesetztem Kochen stieg der Verbrauch an Säure in 10 Min. auf 1,14 ccm und in weiteren 7 Min. auf 1,16 ccm. In diesem Glase können also, wenn nicht länger als etwa 10 Min. gekocht wird, kleine Alkalimengen durch Zehntel-Normalsäure ohne erheblichen Fehler gemessen werden.

Ein Kolben aus Jenaer Geräteglas von

700 ccm Inhalt gibt bei 4stündigem Kochen soviel Alkali ab, als 0,13 ccm $\frac{n}{10}$ HCl entsprechen; nach neuerlichem 18 Min. währendem Kochen wurden 0,18 ccm verbraucht. Die Alkaliabgabe des Jenaer Geräteglases ist also etwa $^1/_8$ des böhmischen Verbrennungsglases, oder $^1/_{80}$ des gewöhnlichen böhmischen Geräteglases. Reinitzer zieht daraus den Schluß, daß die Verwendung von $\frac{n}{10}$ Säure und Alkali erst durch das Arbeiten in Jenaer Geräteglas jene Genauigkeit und Vorteile erlangt, die man ihm unberechtigterweise schon früher zugeschrieben hat.

„Diese Erkenntnis drängte sich mir auf, als ich die Erfahrung machte, daß bei den eingangs dieses Abschnittes erwähnten Versuchen trotz aller Sorgfalt erst dann übereinstimmende Zahlen bei der Urprüfung der Zehntel-Normalsäure erhalten wurden, als ich von gewöhnlichem zu Schottschem Geräteglas überging."

A. Urprüfung mit Natriumkarbonat.

Abgewogen g Na_2CO_3	a) Entsprechend ccm $^1/_{10}$ N.	b) Gefunden ccm $^1/_{10}$ N.	Berichtigungszahl a:b
0,25539	48,26	47,63 47,64	1,0133
0,33552	63,40	62,60 62,61	1,0129
0,27911	52,74	52,07 52,07	1,0129
0,26083	49,288	48,67 48,70	1,0127

B. Urprüfung mit Chlorammonium.

Abgewogen g NH_4Cl	a) Entsprechend ccm $^1/_{10}$ N.	b) Gefunden ccm $^1/_{10}$ N.	Berichtigungszahl a:b
0,2398	44,94	44,37 44,39	1,0127
0,25933	48,586	47,97 47,93	1,0135
0,26562	49,762	49,12 49,13	1,0130

„Es wurde die früher geprüfte Normal-Salzsäure durch Verdünnung von mit einer Pipette möglichst genau abgemessenen 100 ccm auf 1000 ccm in eine Zehntelsäure verwandelt. Die Urprüfung mußte nun zu derselben Berichtigungszahl führen, die bei der unverdünnten Säure gefunden wurde. Alle Abweichungen von dieser Zahl können nur durch die Ungenauigkeit

(Tabelle zu S. 99.)

Nr.		K_{18}^0	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	BaO	As_2O_3	MnO
20.	Schwerstes Barium-Kronglas	30	—	4,5	40,9	—	4,0	—	—	12,0	38,2	0,3	0,1
12.	Böhmisches Kaliglas	50	0,5	—	78,0	1,4	13,3	—	6,8	—	—	—	—
7.	Jenaer Normalglas	100	2,5	2,0	67,3	14,0	—	—	7,0	7,0	—	—	0,2
10.	Englisches Kronglas	190	—	1,5	69,7	5,0	15,0	—	8,5	—	—	0,2	0,1
11.	Thüringer Glas A	200	0,67	—	75,0	11,8	4,24	—	8,29	—	—	—	—
12.	,, ,, B	230	3,6	—	65,7	13,8	6,8	—	9,8	—	—	—	0,3
14.	Feils Kronglas	300	—	1,0	66,6	8,0	14,0	—	7,0	3,0	—	0,3	0,1
15.	Thüringer Glas C	400	0,4	—	71,2	14,3	7,1	0,2	6,1	—	—	—	0,2
16.	,, ,, D	600	2,8	—	66,7	14,1	6,1	—	10,1	—	—	—	0,2
24.	Englisches Kron mit Baryt	900	—	2,5	65,6	5,0	14,9	—	—	2,0	9,5	0,4	0,1
25.	Kali-Kronglas	1280	—	—	50,6	—	32,0	—	—	12,0	5,0	0,3	0,1
17.	Schlechtes Thüringer Glas E	1300	1,8	—	68,5	16,0	5,9	—	7,3	—	—	—	0,5
18.	Desgl. F	2000	2,14	—	69,71	17,48	5,9	—	4,42	—	—	—	0,34

Geräteglaspulver 3 St. 60^0 K_{18}^0 46
dann 4 ,, 93^0 K_{18}^0 108 (194 mg/l).

der Methoden bedingt sein. Die Ergebnisse sind im vorstehenden zusammengestellt."

„Wenn man bedenkt, daß ein Wagungsfehler von 0,00026 g (sowohl bei Na_2CO_3 als auch bei NH_4Cl) hier eine Änderung der Berichtigungszahl um 0,0010, oder daß ein Teilungs- oder Ablesefehler der Bürette von 0,05 ccm dieselbe Abweichung der Berichtigungszahl bedingt, und wenn man weiter bedenkt, daß Ablesefehler bis zu 0,02 ccm kaum zu vermeiden sind, so wird man selbst bei fehlerlosen Methoden die Berichtigungszahlen höchstens bis auf 0,0006 übereinstimmend erhalten können. Da der größte Unterschied zwischen den hier erhaltenen Zahlen 0,0008 beträgt, und der größte zwischen den Berichtigungszahlen der Normalsäure und der Zehntel-Normalsäure 0,0015, so ist damit gezeigt, daß die Genauigkeit der Methoden eine sehr weitgehende ist."

Ein von der Firma S. Reich[145]) unter der Bezeichnung „Wiener Normal-Geräteglas" hergestelltes Glas sollte nach den Untersuchungen von Hönig 0,67 mg auf 100 qcm an Wasser von 100° abgeben, während nach Linke[146]) die Abgabe eines 300 ccm-Erlenmeyers mit 200 ccm Wasser beschickt nach 3stündigem starken Sieden betrug:

Wiener Normalglas	15,2 mg
böhm. Geräteglas	16,8 „
Jenaer Geräteglas	0,3 „

Die von der Sophienhütte (Bock und Fischer, Ilmenau)[149]) hergestellten Gläser ergaben nach den Untersuchungen der Phys. Techn. Reichsaust. nach 3tägiger Vorbehandlung mit Wasser mg Na_2O auf 100 qcm

	3h H_2O 80°
Röhrenglas	1,14
Prima Geräteglas	1,43

Haber und Schwenke[153]) haben eine elektrochemische Schnellmethode zur Prüfung von Flaschen ausgearbeitet. Obgleich Flaschen meist nur bei 20° gebraucht werden, findet die Untersuchung doch bei 80° statt, um in kurzer Zeit einen Überblick über das Verhalten einer Flasche bei längerer Lagerung bei 20° zu gewinnen. Wenngleich diese Temperatursteigerung auch den Angriff nicht bei allen Flaschen gleichmäßig steigert, so werden doch größere Unterschiede der Angreifbarkeit hierdurch nicht verwischt. Die Flaschen werden 5—6mal mit kaltem dest. Wasser ausgeschüttelt, leer im Thermostaten auf 80° erhitzt, dann mit 1/2 L reinem dest. kohlensäurefreien Wasser gefüllt, das in einem widerstandsfähigen Kolben im kohlensäurefreien Luftstrom auf 80° erwärmt war. Unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft wurde 5 St. lang jede Stunde die Stromstärke zwischen 2 blanken Platinelektroden beim Einschalten von 10, 20 und 30 Volt bestimmt.

Aus den 3 Strommessungen wird die spez. Leitfähigkeit K_1 (für 1 ccm auf 1 qcm Oberfläche) und aus deren Stundenwerten die mittlere Lösungsgeschwindigkeit $\frac{K}{t}$ bestimmt; sie ist nahezu konstant während eines Versuchs und für jedes Glas eine Konstante; $\frac{K}{t}$ wird sprungweise kleiner, wenn das Glas mit frischem Wasser beschickt ist. (K = spez. Leitfähigkeit des Wassers. t = Einwirkungsdauer in Stdn.

Glasart	I. 1. braune Flasche (I. Fabrik)	II. 2. braune Flasche (I. Fabrik)	III. 1. grüne Flasche (I. Fabrik)	IV. 2. grüne Flasche (I. Fabrik)	V. bessere Thür. Kolben	VI. Gewöhnl. Thür. Kolben	VII. braune Flasche (II. Fabrik)	VIII. 1. grüne Flasche (II. Fabrik)	IX. 2. grüne Flasche (II. Fabrik)	X. Jenaer Kolben
$\frac{K}{t}$	4,479	1,216	1,622	0,690	4,604	10,31	1,089	1,532	0,746	0,414
Zweite Füllung.										
$\frac{K}{t}$	2,452	0,473	0,933	0,398	2,424	7,058	1,088	0,801	0,583	0,394
Dritte Füllung.										
$\frac{K}{t}$	0,486	0,571	—	1,006	1,522	4,281	0,311	1,046	—	0,395

	Walker	$(Al,Fe)_2O_3$	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	MnO	As_2O_5	$\frac{n}{50}$ H_2SO_4 ccm
Kavalier Böhmen	Kolben 2009											0,85
	Becher 2010	0,64	—	76,02	7,60	7,72	0,30	7,38	—	Spur	—	0,20
Greiner & Friedrichs Resistenzglas Marke R nach Weber	Kolben 2011											0,35
	Becher 2012	2,32	5,53	68,0	10,17	1,82	5,04	4,80	2,40	0,14	0,24	0,18
Wiener Normalgeräteglas	Kolben 2013											0,90
	Becher 2014	0,66	2,15	74,0	9,69	5,51	0,16	7,76	0,24	0,01	—	0,20
Thüringer Glas	Becher 2019	0,90	—	74,36	14,83	0,14	0,16	9,40	—	Spur	—	0,09
Schott & Gen.	Becher, Flaschen											0,10
	Erlenmeyer 2020	2,77	7,88	66,74	8,99	0,08	4,50	0,28	8,28	0,65	—	0,24
W. T. Co. Nonsol	2021	3,78	6,23	65,04	12,72	0,08	1,44	1,75	8,88	0,04	—	0,23
Amerikanisches Glas	Becher, Kolben,											0,63
	Erlenmeyer 2022	2,08	—	68,09	12,32	6,49	3,82	5,90	—	1,12	—	5,08
Böhmisches Glas	2023	1,00	—	73,80	8,59	7,67	0,08	7,88	—	1,04	—	0,22
Deutsches Resistenzglas Vereinigte Fabr. Lab.	Becher 2041											0,65
	Kolben 2042	0,66	—	77,48	9,14	7,52	0,20	4,86	—	Spur	—	3,07
F. Z. Resistenz	Becher 2043											0,00
	Kolben 2044	0,70	6,02	68,96	6,71	3,64	5,05	0,26	8,65	0,11	—	0,39
Böhmisches Glas	2057	2,00	—	71,44	13,91	2,73	0,89	8,10	—	1,12	—	0,17

Walker[155]) bestimmte die Alkaliabgabe einer Anzahl deutscher und amerikanischer Gerätegläser. Die Gefäße wurden 24 St. bei 20—25° mit Wasser gefüllt stehen gelassen, ausgespült, getrocknet, mit 100 ccm Wasser gefüllt, mit einem Platinblech bedeckt 48 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde auf 150 ccm aufgefüllt und 100 ccm davon wurden mit 20 ccm ätherischer Jodeosinlösung (0,002 g auf 1 L) in verschlossener Flasche versetzt. Die durch Alkaliabgabe rosa gefärbte Lösung wurde mit $\frac{n}{50}$ H_2SO_4 titriert.

Welchen Einfluß die Löslichkeit des Glases auf die analytische Praxis hat, zeigt Palomaa[161]) an folgendem Beispiel: In einem Becherglase mögen 150 ccm der zu analysierenden Lösung zum Sieden erhitzt und nach dem Ausfällen des Niederschlags 24 Stunden erkalten gelassen werden. Die während dieser Zeit gelöste Glasmenge schätzt Palomaa gleich der, welche von dest. Wasser durch $2^1/_2$stündiges Erhitzen auf 80° in Lösung gebracht wird. Ein gutes Glas gibt nach Kohlrausch in 7 St. an Wasser von 80° 2,7 ein mittleres 3,7 und ein schlechtes 24 mg auf das qdm ab, also würde die in $2^1/_2$ St. abgegebene Menge $\frac{2,5.2,7}{7}$, das ist angenähert 1 mg auf 1 qdm betragen. Bei 6 cm Durchmesser des Becherglases ist die von 150 ccm benetzte Fläche $O = 2\pi.3x + \pi.3^2$ und $\pi.3^2x = 150$; daraus ergibt sich O = 1,28 qdm und die gelöste Glasmenge zu 1,3 mg; bei mittleren Gläsern ergibt sich 1,6 mg, bei schlechten 10 mg, bei sehr guten 0,2 mg und weniger. In der Praxis werden die gelösten Mengen stets größer sein, da noch die Aufbewahrungsgefäße des dest. Wassers, die Reagenzienflaschen (besonders solche für Alkalien), die Spritzflaschen, Trichter und Glasstäbe zu berücksichtigen sind.

Für das 1910 in den Handel gebrachte Jenaer Geräteglas 1447 III beträgt nach Untersuchungen der Ph. T. R. A.[165]) die Alkaliabgabe von geblasenen Rundkolben nach 3tägiger Vorbehandlung mit Wasser von 18° und 7tägiger Behandlung mit Wasser von 18° in 3 St. mit Wasser von 80° nicht gekühlt: 15,5 mg/1000 Na_2O auf 100 qcm, gekühlt kaum merklich sauer.

c) **Zersetzung durch überhitztes Wasser.** Förster[131]) untersuchte das für Wasserstandsgläser an Dampfkesseln und bei Einschließröhren wichtige Verhalten des Glases gegenüber überhitztem Wasser. Glasröhren wurden zu $^3/_4$ mit dest. Wasser

gefüllt, ohne Entfernung der über dem Wasser befindlichen Luft zugeschmolzen und stehend 6 St. in Dampf von siedendem Anilin (183°) erhitzt. Die innere Glasoberfläche war nachher scharf in 2 Teile gesondert, von denen der eine mit der Flüssigkeit, der andere mit dem Dampf in Berührung gestanden hatte. Durch den Wasserdampf bedeckt sich das Glas mit einer mehr oder weniger dicken Schicht eines weißen, undurchsichtigen Zersetzungsproduktes, das sich von der darunter befindlichen unzersetzten Schicht mechanisch ablösen läßt, und das an kaltes Wasser leicht Alkali und Kieselsäure abgibt (Hydratation des Glases). Der vom überhitzten Wasser angegriffene Teil des Glases war mit einer weißen flockigen leicht zu entfernenden Masse bedeckt, von der auch Teile im Wasser aufgeschwemmt waren; sie bestand hauptsächlich aus Kieselsäure mit wenig Kalk. In Lösung gegangen waren beträchtliche Mengen Alkali und Kieselsäure. Der Angriff des Dampfes scheint um so energischer zu sein, je stärker der des überhitzten Wassers ist. Die in Wasser gelösten Alkalimengen ergaben

	mg Na_2O/100 qcm in 6 St. bei 183°
Gewöhnl. Wasserstandsglas	22,4
Besseres ,,	13,7
Verbrennungsglas von Kavalier	7,1
59 III	1,1

Ferner erhitzte Förster[134]) Röhrenstücke verschiedener Gläser in sauber gereinigten Eisenröhren 4 St. auf 190°, kühlte sie rasch ab und bestimmte nach dem Trocknen bei 500° den Gewichtsverlust:

Nr.	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	Bei 4stünd. Behandlung mit H_2O von 190° werden an dieses abgegeben in mg im ganzen
1 = 59 III	5,0	12	71,9	11,0	—	—	—	23,7
4	0,6	—	76,6	6,7	6,6	9,5	—	17,2
7	0,5	—	75,1	4,9	11,8	7,6	—	51,3
9	0,4	—	77,2	10,1	4,6	7,7	—	67
10 = 16 III	2,5	2	67,5	14,0	—	7,0	7	34
16	3,2	—	68,9	13,7	6,7	7,2	—	126

Schott u. Herschkowitsch[32]) bestimmten den Angriff, den Wasserdampf von 8 atm (176° C) bei 50stündigem Durchströmen durch verschiedene Gläser hervorbrachte:

	mg Abnahme auf 1 qcm in 50 St.
Engl. Wasserstandsglas . . .	8,84
Franz. ,, . .	5,8
Jenaer Verbrennungsröhrenglas	4,50
Jenaer Verbundglas	2,92
,, Duraxglas	1,32

Bei praktischen Versuchen am Kessel ergaben sich für Verbund- und Duraxglas folgende Werte:

Betrieb	mittlere Versuchsdauer St.	Druck atm	Gewichtsabnahme mg/qcm		Kesselreinigungsverfahren
			Duraxglas	Verbundglas	
A	600	8	5,7	9,35	keine Reinigung
B	550	8	1,7	2,4	Reinigung mit Soda
C 1	700	6	9,9	25,8	Dehnesches Verfahren
C 2	700	6	7,1	20,0	,,
C 3	700	6	14,9	25,3	,,
C 2	1000	6	3,2	15,4	,,

Das von Schott & Gen. 1912 unter der Bezeichnung Durobax in den Handel gebrachte Wasserstandsglas ergab nach Thienes[33]) Untersuchungen an einem mit Kondenswasser gespeisten Kessel bei 8 atm. Betriebsdruck folgende Gewichtsabnahmen im Vergleich zu Durax und Verbund:

Gewichtsabnahme in g auf 100 qcm in	Verbund	Durax	Durobax
32 Tagen	1,6	0,6	0,85
76 „	6,4	—	3,9

Müller und Königsberger[180]) untersuchten bei 420° die Wirkung von reinem Wasser und von Wasser unter Zusatz verschiedener Kohlensäuremengen auf Glas und liparischen Obsidian folgender Zusammensetzung:

	Glas	Obsidian
Al_2O_3	2,48	13,0
SiO_2	69,21	74,3
Na_2O	14,91	3,8
K_2O	1,98	4,6
MgO	0,52	0,3
CaO	9,84	1,0
Fe_2O_3	0,45	2,6
H_2O	—	0,3

Dabei ergab sich, daß die Zersetzung bei Verwendung reinen Wassers am weitesten ging, während der Zusatz von Kohlensäure den Angriff stark zurückdrängte.

4. Chemisches Verhalten gegen Säuren. Böhmisches Glas wird nach Fresenius[112]) von 10%iger kochender Salzsäure nicht angegriffen.

Emmerling[113]) untersuchte Glas von Groß-Rhüden, Thüringer und böhmisches Glas. Der Angriff der Salzsäure erreicht bei Konzentrationen von 0,1—1% ein Minimum und wächst sowohl bei größerer Verdünnung als bei größerer Konzentration.

	Abnahme nach 3stünd. Kochen pro St. bei 53,3 mm Radius in mg mit Salzsäure von				
	20%	1%	0,1%	0,01%	0,001%
Glas von Groß-Rhüden . . .	0,5	0,2	0	0,5	1,7
Thüringer Glas	1,0	0,3	0	0,9	—
Böhmisches Glas	0,2	0,0	0	0	0,7

Salpetersäure greift wenig an, besonders, wenn die Verdünnung nicht unter etwa 1% herabsinkt.

	Abnahme nach 3-stünd. Kochen pro St. bei 53,3 mm Radius in mg mit Salpetersäure		
	14%	1%	0,1%
Glas v. Groß-Rhüden	0,3	0,3	0,6
Thüringer Glas	0,5	0,2	0,6
Böhmisches Glas . . .	0,3	0	0,3

Schwefelsäure greift bedeutend stärker an, mindestens doppelt so stark wie Wasser; die Konzentration scheint wenig Einfluß zu haben.

	Abnahme nach 3-stünd. Kochen pro St. bei 53,3 mm Radius in mg mit Schwefelsäure	
	1%	24%
Glas v. Groß-Rhüden . .	—	—
Thüringer Glas . . .	5,0	6,2
Böhmisches Glas . .	0,2	0,0

1%ige Oxalsäure bewirkt eine stündliche Abnahme von 0,2 mg, mit Essigsäure angesäuertes Wasser 0,1 mg Abnahme. Die Bestandteile des Glases finden sich in den kochenden Lösungen ungefähr in denselben Verhältnissen wie im Glase selbst.

Weber und Sauer[130]) untersuchten 13 Gläser auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen kochende Säuren. 100 ccm Kolben wurden 2 mal mit kochendem Wasser ausgeschwenkt, getrocknet, gewogen und dann 3 St. mit 25%iger Schwefelsäure, bez. 12%iger Salzsäure unter Ergänzung des verdampfenden Wassers durch einzelne Flammen auf Asbestschälchen gekocht.

(Tabelle s. S. 107 unten.)

Die Einwirkung von Säuren auf Glas hat Förster[132]) eingehend untersucht. Rundkolben von 250 ccm werden gereinigt, getrocknet, gewogen und in einem Paraffinbad auf 100° erhitzt und sobald diese Temperatur erreicht ist, mit der auf 100° vorgewärmten Säure gefüllt und unter Konstanthalten und Rühren

6 St. bei 100° behandelt, dann gereinigt und nach Entfernung des Paraffins mit Petroleumäther getrocknet und gewogen. Die Wägung muß auf ± 0,1 mg genau sein. Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum bezogen.

(Tabelle s. S. 108 [Gewichtsabnahme].)

Ferner wurden 10 cm lange, 1 cm weite Röhren bei 100° getrocknet und gewogen und mit der Säure in weitere Glasröhren eingeschlossen. Diese lagen in Eisenröhren, die mit 50%igem Alkohol gefüllt waren und durch Bleidichtungen verschlossen waren. Die Erwärmung geschah im Glyzerinbade auf 160° und 190° 4 Stdn. bei ± 0,1° Schwankung. Das Anheizen geschah möglichst rasch, ebenso die Abkühlung unter Abheben des Glyzerins. Die Röhren wurden erst im Vakuum über H_2SO_4 und dann im Luftbade bei 500 bis 550° getrocknet und beide Male gewogen. Dabei ergab sich teilweise eine sehr beträchtliche Wasseraufnahme.

(Tabelle s. S. 108 unten.)

Der Angriff auf gewöhnliche Kalkalkali- und nicht zu bleireiche Bleigläser durch wäßrige Säurelösungen ist von der Art und — innerhalb bestimmter Grenzen — von der Konzentration der Säure unabhängig; er erfolgt nur durch das in der Säure enthaltene Wasser. Die Säure neutralisiert das in die Lösung übergehende Alkali, infolgedessen wird das Glas schwächer angegriffen als durch reines Wasser. Die von Glas an Wasser abgegebenen Alkalimengen sind ein Maß für die relative Angreifbarkeit durch Säuren.

Sehr kalk- und bleireiche Gläser werden durch wäßrige Säurelösungen sehr stark angegriffen, wobei je nach Art und Konzentration große Unterschiede auftreten.

Die Phys. Techn. Reichsanstalt[136, h] bestimmte den Gewichtsverlust bei 6stündigem Kochen bei 100° mit Schwefelsäure auf 100 qcm Jenaer Geräteglas 196 III ungekühlt zu 0,3 mg.

Zur Prüfung optischer Gläser auf Fleckenbildung, die durch schwach saure Agenzien auch auf nicht hygroskopischen Gläsern, besonders schweren Flintgläsern, auftritt benutzt Zschimmer[147, 152] eine Lösung von 0,5% konz. Essigsäure und 0,05% Glyzerin in Wasser. Ein Tropfen solcher Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten einen feuchten Beschlag (das Glyzerin ist hygroskopisch) ähnlich dem Fingerabdruck eines schweißigen Fingers. Nach 24stündiger Einwirkung dieses „sauren Fleckes" zeigt sich dann die von Flintgläsern bekannte Zersetzungserscheinung, wenn man die Fläche gut mit Wasser (und Alkohol) abgespült und getrocknet hat. Zur besseren Beobachtung lackiert man die Unterseite des Glases schwarz.

Metaphosphorsäure verbindet sich nach Mylius[148]) direkt mit der Kieselsäure des Glases und kann dadurch eine starke Korrosion veranlassen. Die oben erwähnten Untersuchungen Försters fanden ihre Bestätigung durch Mylius und Groschuff[158, 159]). Während verdünnte Schwefelsäure resistentes Glas bei Zimmertemperatur und bei langjähriger Berührung nicht angreift, werden minderwertige Gläser merklich ausgelaugt, wobei Alkali aus- und Wasser bis zu 12% eintritt, ohne daß die Glasbeschaffenheit verloren geht. Die angegriffene Schicht besteht aus wasserhaltigem alkaliarmen Glase, nicht aus reiner Kieselsäure. Allmähliches Erwärmen der angegriffenen Schicht bis 400° bewirkt Abblättern der Oberfläche, schnelles Erhitzen über 400° führt zur Entglasung. Diese Entglasung besteht bei kieselsäurearmen leicht schmelzbaren Gläsern in einer Schaumbildung (Wasserdampfblasen), bei kieselsäurereichen in der Abscheidung einer festen Phase, vermutlich Kieselsäure.

Die Wirkung von Phosphorsäure auf Glas hat Hüttner[160]) eingehend studiert und gefunden, daß konz. Phosphorsäure mit Glas im wesentlichen folgende Verbindungen eingeht: Silicylphosphat $SiO_2.P_2O_5$, Natrium-(Kalium)metaphosphat ($NaPO_3$), Kalziumphosphat und Aluminiumphosphat, d. h. alle Bestandteile des Glases werden an Phosphorsäure gebunden.

5. Chemisches Verhalten gegen Alkalien. Ein 600 ccm-Kolben aus gew. Kalknatronglas mit 400 ccm 9%iger Ammoniaklösung 30 St. gekocht erfährt nach Emmerling[113]) eine anfangs rasche, dann der Zeit proportionale Abnahme, durchschnittlich 3,1 mg in der

Abnahme eines 100 ccm Kolbens in mg beim Kochen mit	schlecht 1	2	3	mittel 4	5	6
Schwefelsäure 25% 3 St. . . .	—	43,5	35,0	8,0	7,0	6,5
Salzsäure 12% 3 St.	85,0	—	21,0	4,0	2,5	1,5

Abnahme eines 100 ccm-Kolbens in mg beim Kochen mit	7	gut 8	9	10	11	Fensterglas 12	Böhm. Verbrennungsgl. 13
Schwefelsäure 25% 3 St. . . .	5,5	5,0	5,0	3,0	2,0	0,5	0,25
Salzsäure 12% 3 St.	1,0	1,0	—	—	3,5	0,5	0,5

Gewichtsabnahme in mg auf 100 qcm

Bezeichnung des Glases	Al_2O_3 (+ Fe_2O_3)	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	Konzentration 0,1	H_2SO_4 Konzentration 1	Konzentration 5
A	0,3	77,6	10,0	4,3	7,8	Spur	0,1	0,2	0,2
B	0,4	74,1	9,0	9,7	6,8	,,	1,0	1,2	1,0
C	3,2	68,9	13,7	6,7	7,2	0,3	1,5	1,7	—
							PbO	As_2O_5	
G	1,7	69,4	12,3	0,7	14,2	—	2,2	—	
H	—	57,3	—	12,7	BaO	—	30,0	—	
J	—	53,9	0,5	7,5	4,0	0,1	33,8	0,2	

Bezeichnung des Glases	HNO_3 Konzentration 0,1	HNO_3 Konzentration 1,0	HNO_3 Konzentration 5,0	HCl Konzentration 0,1	HCl Konzentration 1,0	HCl Konzentration 4,0	Essigsäure Konzentration 0,1	Essigsäure Konzentration 1,0	Essigsäure Konzentration 5,0
A	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	—	0,2	0,2	0,1
B	1,2	0,7	1,0	0,9	1,1	—	0,8	0,8	—
C	1,7	1,8	1,5	1,6	1,9	1,7	1,6	1,7	1,4
				nHCl	5nHCl	n Essigs.	nH_2SO_4		
G				0,3	—	—	—		
H				1,2	1.3	0,9	1,2		
J				1,4	—	—	—		

Bezeichnung des Glases	Al_2O_3 (+ Fe_2O_3)	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	ZnO	Temperatur °C
D	2,5	72,5	13,3	5,5	5,8	0,4	—	160
D	2,5	72,5	13,3	5,5	5,8	0,4	—	190
E	0,5	75,6	4,1	11,7	8,1	—	—	190
F	1,3	73,0	12,9	1,8	11,0	—	—	190
16 III	2,5	67,5	14,0	B_2O_3 2,0	7,0	—	7,0	190
59 III	5,0	71,95	11,0	B_2O_3 12,0	—	0,05	—	190

Abnahme in 4 St. in mg auf 100 qcm

1/10 normal HCl	1/10 normal H_2SO_4	1/10 normal $C_2H_4O_2$	normal HCl	normal H_2SO_4	normal $C_2H_4O_2$	5fach normal HCl	5fach normal H_2SO_4	5fach normal $C_2H_4O_2$	10fach normal HCl	10fach normal H_2SO_4	10fach normal $C_2H_4O_2$
14	12	13,7	14,6	14,9	14,5	9,2	11,6	11,2	5,0	8,7	8,0
—	—	—	90,3	94,6	94,4	—	—	—	10	17	20
—	—	—	4,8	8.8	8,4	—	—	—	4,6	6,0	5,8
—	—	—	2,6	2,1	2,3	—	—	—	—	2,4	1,4
—	—	—	16	10	3	21	8	—	24	4	2
—	—	—	15	15	3	—	—	—	3	4	0

Stunde. Die Wirkung von Ammoniak ändert sich mit der Konzentration nur wenig (bei 2% 3,7 mg Abnahme, bei einigen Tropfen 3,9 mg). Kalilauge wirkt sehr stark (bei 0,25% 11,5 mg Abnahme, bei 0,025% 7 mg, bei 0,005% 2,7 mg). Die Bestandteile des Glases finden sich in den kochenden Lösungen ungefähr in denselben Verhältnissen wie im Glase selbst.

Weber und Sauer[130]) untersuchten 13 Gläser, indem sie Kolben 2mal mit heißem Wasser ausschwenkten, trockneten und wogen. Ein Teil wurde 2 Monate bei Zimmertemperatur behandelt, der andere 3 St. unter Ergänzung des verdampfenden Wassers durch einzelne Flammen auf Asbestschälchen gekocht.

Abnahme in mg bei einem Kolben von				schlecht 1	2	3	mittel 4	5	6
100 ccm	bei Zimmertemperatur	Normal-Kalilösung	2 Monate	23,0	19,5	16,5	10,5	8,5	8,5
200 ccm	bei Zimmertemperatur	Barytlösung	2 Monate	14,0	10,5	8,5	6,0	5,5	5,0
100 ccm	kochend	Ammoniak 10% 3 St.		--	---	62,0	11,0	8,5	7,5

Abnahme in mg bei einem Kolben von				gut 7	8	9	10	11	Fensterglas 12	Böhm. Verbrennungsgl. 13
100 ccm	bei Zimmertemperatur	Normal-Kalilösung	2 Mon.	8,0	8,0	7,5	7,0	6,0	-	- -
200 ccm	bei Zimmertemperatur	Barytlösung	2 Mon.	5,0	5,0	5,0	4,5	4	- -	- -
100 ccm	kochend	Ammoniak 10% 3 St.		7,5	6,0	5,0	5,0	6,0	3,5	4,0

Förster[131]) hat den Angriff von Alkalien auf Glas eingehend untersucht und gegenüber dem Wasser einen prinzipiellen Unterschied insofern festgestellt, als Wasser die Gläser nur auslaugt, die Alkalien (mit Ausnahme ganz verdünnter Lösungen) das Glas als solches auflösen und infolgedessen viel stärker wirken als Wasser. Rundkolben wurden teils bei Zimmertemperatur 50 Tage, teils im Paraffinbad von 100° 3 St. mit verschiedenen Alkalien von wechselnder Konzentration behandelt.

Glas	Zusammensetzung Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Abnahme in mg/100 qcm durch Einwirkung von NaOH (Handelsware): in 50 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur 45 x)	10 x)	1 x)	in 3 St. im Paraffinbad 100° 45 x)	10 x)	1 x)
1	0,6	74,2	11,8	5,4	8,0	1,8	5,2	3,9	46,6	54,0	27,6
2	0,9	70,5	10,5	8,7	9,4	1,7	6,3	4,5	52,5	58,3	32,8
3	3,0	69,3	12,7	7,4	7,6	2	6,1	5,1	52,7	60,6	35,2
4	3,6	69,7	17,4	2,4	6,9	3,7	6,6	5,5	52,8	62,9	34,5

x) = g NaOH auf 100 ccm Lösung.

Glas	Abnahme in mg/100 qcm durch KOH in 50 Tagen bei Zimmertemperatur 49 x)	14 xo)	1,4 x)	10 x)	in 3 St. im Paraffinbad 100° 49	14	Abnahme in mg auf 100 qcm durch NH_3 50 Tage b. Zimmertemperatur 25%	10%	4,3 ox)	0,43 x)
1	2,9	4,3	3,6	3,9	20,8	22,3	0,9	—	3,5	—
2	3,5	4,6	4,4	4,4	21,6	23,0	1,0	3,2	3,5	3,6
3	2,8	5,1	4,3	4,6	21,6	26,5	1,0	3,6	3,5	3,4
4	4,2	5,0	4,2	5,2	24,6	28,0	0,9	4,1	3,5	3,2

x) = g KOH in 100 ccm
o) = äquivalent 10 NaOH.

x) = g NH_3 in 100 ccm
o) = äquivalent 10 NaOH.

Für einige Gerätegläser bestimmte Förster[135])

Nr. des Glases	Al_2O_3 Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	Gewichtsabgabe in mg von 100 qcm Oberfläche in 3 St. bei 100° an doppelt-normale Natronlauge
1	0,4	76,8	6,4	6,2	10,0	0,2	37
2	0,3	76,3	8,3	7,0	8,1	—	40
3	0,5	75,1	4,9	11,8	7,6	0,1	38
4	0,3	77,6	10,0	4,3	7,8	—	38
5	0,4	77,2	10,1	4,6	7,7	—	42
6	2,9	70,6	14,3	0,6	11,2	0,4	31
7	0,4	74,1	9,0	9,7	6,8	Spur	—
8	3,2	68,9	13,7	6,7	7,2	0,3	46

Förster[134]) bestimmte die Gewichtsabnahme verschiedener Gläser beim 3stündigen Erhitzen mit 2 n-Natronlauge auf 100°

Nr.	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	PbO	Gewichtsabgabe an doppelt-normale Natronlauge in 3 St. bei 100° in mg
1 = 59 III	5,0	12	71,9	11,0	—	—	—	—	67,3
2 = 165 III	3,5	—	74,4	9,8	—	7,0	5	—	39,7
3	0,3	—	75,9	7,6	5,8	10,4	—	—	35,4
4	0,6	—	76,6	6,7	6,6	9,5	—	—	37,5
6	0,3	—	76,3	8,3	7,0	8,1	—	—	39,8
7	0,5	—	75,1	4,9	11,8	7,6	—	—	37,7
8	0,3	—	77,6	10,0	4,3	7,8	—	—	38,5
9	0,4	—	77,2	10,1	4,6	7,7	—	—	42,4
10 = 16 III	2,5	2	67,5	14,0	—	7,0	7	—	46,5
11	2,9	—	70,6	14,3	0,6	11,2	—	—	31,3
16	3,2	—	68,9	13,7	6,7	7,2	—	—	46
17	—	—	57,3	—	12,7	—	—	30	58

Nach Untersuchungen der Phys. Techn. Reichsanst.[136, h]) ist der Gewichtsverlust in mg auf 100 qcm beim 3stündigen Kochen (100°) mit 2 n-NaOH
Jenaer Geräteglas 196 III ungek. 59,2.
Nach Hönig[145]) soll für Wiener Normalgeräteglas von Reich die Abnahme für 100 qcm in 3 St. mit

9% NaOH } betragen: { 59,6 mg
9% NH_3 } { 6,65 „

Linke[146]) fand für

	9% NaOH	10% NH_3 3 St. 80° auf 100 qcm
Wiener Nomalgeräteglas	11,6 mg	11,7 „ „ „
böhmisches Glas	12,4 „	12,0 „ „ „

Schott und Herschkowitsch[32]) bestimmten an einigen Gläsern den Angriff von 0,1% NaOH-Lösung unter 8 atm (176° C) Druck in 96 St.

	mg/qcm
Jenaer Duraxglas	7,15
Französisches Wasserstandsglas .	4,94
Englisches „ .	2,32
Jenaer Verbundglas	0,965

Bartelt und Schönewald[150]) machen darauf aufmerksam, daß bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl nur harte Gläser zur Konstruktion der Destillationsapparate verwendet werden können. Der mit Ammoniakgas gesättigte Wasserdampf löst soviel Alkali aus dem Glase, daß bei gew. Thür. Glas bis 0,96% bei Jenaer Normalglas nur bis 0,26% Protein zuviel gefunden wird.

Walker[155]) bestimmte den Angriff einer Anzahl deutscher und amerikanischer Gerätegläser durch 2%ige Kalilauge. Die Gefäße wurden 24 St. bei 20 bis 25° mit Wasser gefüllt stehen gelassen, ausgespült, getrocknet und gewogen, hierauf wurden 100 ccm 2%ige KOH eingefüllt, zum Sieden erhitzt, 20 min auf heißer Platte kochen gelassen, entleert, mit Wasser, HCl und wieder Wasser ausgewaschen, getrocknet und der Gewichtsverlust bestimmt.

	Walker	$(Al,Fe)_2O_3$	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	MnO	As_2O_5	2% KOH
Kavalier Böhmen	Kolben 2009 Becher 2010	0,64	—	76,02	7,60	7,72	0,30	7,38	—	Spur	—	7,8 12,2
Greiner & Friedrichs Resistenzglas Marke R nach Weber	Kolben 2011 Becher 2012	2,32	5,53	68,0	10,17	1,82	5,04	4,80	2,40	0,14	0,24	8,6 9,2
Wiener Normalgeräteglas	Kolben 2013 Becher 2014	0,66	2,15	74,0	9,69	5,51	0,16	7,76	0,24	0,01	—	8,8 18,3
Schott & Gen.	Becher, Flaschen, Erlenmeyer 2020	2,77	7,88	66,74	8,99	0,08	4,50	0,28	8,28	0,65	—	16,4 —
Thüringer Glas	Becher 2019	0,90	—	74,36	14,83	0,14	0,16	9,40	—	Spur	—	10,8
W. T. Co. Nonsol	2021	3,78	6,23	65,04	12,72	0,08	1,44	1,75	8,88	0,04	—	17,8
Amerikanisches Glas	Becher, Kolben, Erlenmeyer 2022	2,08	—	68,09	12,32	6,49	3,82	5,90	—	1,12	—	15,6 —
Böhmisches Glas	2023	1,00	—	73,80	8,59	7,67	0,08	7,88	—	1,04	—	10,2
Deutsches Resistenzglas Vereinigte Fabr. Lab.	Becher 2041 Kolben 2042	0,66	—	77,48	9,14	7,52	0,20	4,86	—	Spur	—	9,17 5,4
F. Z. Resistenz	Becher 2043 Kolben 2044	0,70	6,02	68,96	6,71	3,64	5,05	0,26	8,65	0,11	—	9,6 6,6

Thiene[93]) bestimmte für Jenaer Durobax, Durax und Verbund den Angriff von 0,1% NaOH unter 8 atm Druck in 24 St.

Verbund	Durax	Durobax
2,28	6,72	3,09 mg/qcm.

6. Chemisches Verhalten gegen Lösungen. 10%ige kochende Salmiaklösung greift nach Fresenius[112]) böhmisches Glas stark an, 39,7 mg auf 1 L. 10%ige kochende Sodalösung greift Glas sehr stark an, 450 mg auf 1 L. Kocht man einen 600 ccm-Kolben aus gew. Kalknatronglase mit 400 ccm 7%iger Salmiaklösung 30 St., so nähert sich nach Emmerling[113]) die Gewichtsabnahme fast verschwindend kleinen Werten. Der Angriff nimmt mit steigender Konzentration ab, bei neuen Kolben ist er anfangs unverhältnismäßig stark. 1%ige Ammoniumkarbonatlösung bewirkt eine Abnahme von 2,0 mg auf die St., es scheint dieselbe Wirkung hervorzubringen wie Wasser.

Die Wirkung von Natriumkarbonat wächst mit steigender Konzentration anfangs sehr rasch, dann immer langsamer.

Chlorkalium und Kaliumnitrat wirken ungefähr wie Wasser.

Chlornatrium und Chlorkalzium wirken weniger als Wasser.

Natriumsulfat und Natriumphosphat wirken stärker als Wasser, ohne daß die Konzentration großen Einfluß hätte.

Ammoniumoxalat wirkt stärker als Wasser; die Einwirkung steigt mit der Konzentration.

Die Anwesenheit geringer Mengen Salzsäure verhindert in hohem Maße die Wirkung der meisten Salzlösungen. Die Bestandteile des Glases finden sich in den kochenden Lösungen ungefähr in denselben Verhältnissen wie im Glase selbst.

Neben diesem Kalknatronglase untersuchte Emmerling[113]) noch ein gewöhnliches Thüringer und böhmisches Glas.

	Abnahme nach 3-stünd. Kochen mit 0,1% Sodalösung bei 53,3 mm Radius in mg auf die St.
Thüringer Glas . . .	17,5
Böhmisches Glas . .	21,5

Weber und Sauer[130]) untersuchten 13 Gläser, indem sie 100 ccm-Kolben 2mal mit heißem Wasser ausspülten, trockneten, wogen und dann 3 St. mit 2%igem Natriumphosphat, bez. 2% Natriumkarbonat unter Ergänzung des verdampfenden Wassers durch einzelne Flammen auf Asbestschälchen kochten.

Abnahme eines 100 ccm-Kolbens beim Kochen in mg mit	schlecht 1	2	3	4	mittel 5	6
Natriumphosphat 2%ig 3 St. .	—	—	81,0	64,0	40,0	35,5
Natriumkarbonat 2%ig 3 St. . .	283,0	160,0	130,0	124,0	50,5	45,0

Abnahme eines 100 ccm-Kolbens beim Kochen in mg mit	gut 7	8	9	10	11	Fensterglas 12	Böhm. Verbrennungsgl. 13
Natriumphosphat 2%ig 3 St.	34,0	30,0	15,0	12,5	10,0	15,0	5,0
Natriumkarbonat 2%ig 3 St.	42,0	42,0	26,5	25,0	10,0	30,5	22,0

Den Angriff verschiedener Salzlösungen auf Glas untersuchte Förster[131]), indem er Rundkolben teils bei Zimmertemperatur 50 Tage, teils im Paraffinbad bei 100° 3 St. behandelte.

Glas	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Natriumkarbonat Zimmertemperatur 13,2 x o)	Natriumkarbonat 100° 13,2 x)	Natriumkarbonat 100° 1,32 x)
1	0,6	74,2	11,8	5,4	8,0	4,4	75,8	46,4
2	0,9	70,5	10,5	8,7	9,4	4,6	83,3	49,5
3	3,0	69,3	12,7	7,4	7,6	2,2	45,2	26,3
4	3,6	69,7	17,4	2,4	6,9	2,0	41,2	24,8

Glas	Kaliumkarbonat Zimmertemperatur 17,2 x o)	Kaliumkarbonat 100° 17,2 x)	Natriumsulfat 100° 17,8 x o)	Natriumphosphat 100° 5,9 x y)
1	2,0	48,1	1,8	28,4
2	2,1	52,8	3,1	71,6
3	0,8	21,2	1,6	20,6
4	0,9	20,0	2,3	18,3

x) = g in 100 ccm
o) = äquivalent 10 NaOH
y) = „ 5 NaOH.

Für einige Gerätegläser bestimmte Förster[135])

Nr. des Glases	Al_2O_3 Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	Gewichtsabgabe in mg von 100 qcm Oberfläche in 3 St. bei 100° an doppelt-normale Sodalösung
1.	0,4	76,8	6,4	6,2	10,0	0,2	59
2.	0,3	76,3	8,3	7,0	8,1	—	77
3.	0,5	75,1	4,9	11,8	7,6	0,1	79
4.	0,3	77,6	10,0	4,3	7,8	—	73
5.	0,4	77,2	10,1	4,6	7,7	—	79
6.	2,9	70,6	14,3	0,6	11,2	0,4	41
7.	0,4	74,1	9,0	9,7	6,8	Spur	—
8.	3,2	68,9	13,7	6,7	7,2	0,3	45

Förster[134]) bestimmte die Gewichtsabnahmen verschiedener Gläser beim 3stündigen Erhitzen mit 2 n-Sodalösung auf 100°

Nr.	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	PbO	Gewichtsabgabe an doppelt-normale Sodalösung in 3 St. bei 100° in mg
1 = 59 III	5,0	12	71,9	11,0	—	—	—	—	23,5
2 = 165 III	3,5	—	74,4	9,8	—	7,0	5	—	17,6
4	0,6	—	76,6	6,7	6,6	9,5	—	—	59,5
6	0,3	—	76,3	8,3	7,0	8,1	—	—	76,9
7	0,5	—	75,1	4,9	11,8	7,6	—	—	79,2
8	0,3	—	77,6	10,0	4,3	7,8	—	—	73,0
9	0,4	—	77,2	10,1	4,6	7,7	—	—	79,4
10 = 16 III	2,5	2	67,5	14,0	—	7,0	7	—	23,0
11	2,9	—	70,6	14,3	0,6	11,2	—	—	40,7
16	3,2	—	68,9	13,7	6,7	7,2	—	—	45
17	—	—	57,3	—	12,7	—	—	30	51

In gleicher Weise fand die Phys. Techn. Reichsanstalt[136,h]) für Jenaer Geräteglas 196 III ungekühlt 24,2 mg Gewichtsverlust auf 100 qcm in 3 St. bei 100° an 2 n-Sodalösung.

Schott und Herschkowitsch[32]) bestimmten an einigen Gläsern den Angriff von 0,5%iger Sodalösung unter 8 atm Druck in 96 St.

	mg/qcm
Englisches Wasserstandsglas . .	6,54
Französisches ,, . .	5,97
Jenaer Duraxglas	3,58
,, Verbundglas	2,54

Thiene[33]) bestimmte für Jenaer Durobax, Durax und Verbund den Angriff von 0,5%iger Sodalösung unter 8 atm Druck in 24 St.

Verbund	Durax	Durobax
2,66	2,47	1,52 mg/qcm.

Von neutralen Salzen greifen die schwächeren Säuren, welche in Lösung hydrolytisch gespalten sind, am stärksten an, z. B. die Alkalisalze der Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure, Chromsäure[148]).

Auf die große Bedeutung der Alkaliabgabe für Fiolengläser zur Aufnahme sterilisierter Injektionsflüssigkeiten hat Baroni[151]) aufmerksam gemacht. Ein Hartglas, dessen Alkaliabgabe auf 100 qcm

in 8 Tagen bei 18° 0,005 }
in 3 Stdn. ,, 80° 0,011 } $mgNa_2O$

betrug, war noch nicht genügend widerstandsfähig. Morphium-, Strychnin- und Sublimatlösungen veränderten sich darin beim Sterilisieren im Autoklaven bei 112°. Baroni empfiehlt daher folgende Prüfungsmethode: Die zu prüfenden Fiolen werden mit 1—2%iger Morphiumlösung, 0,5%iger Strychninlösung und 1%iger Sublimatlösung gefüllt und im Autoklaven 1/2 St. bei 112° sterilisiert. Bleiben alle 3 Lösungen unverändert, so ist das Glas neutral, gibt das Glas Alkali ab, so wird die Morphiumlösung trüb und setzt an den Glaswänden Kristalle ab, aus der Strychninlösung scheiden sich Kristalle ab, aus der Sublimatlösung braune Flocken.

Walker[155]) bestimmte den Angriff einer Anzahl deutscher und amerikanischer Gerätegläser durch 2%ige Soda- und 4%ige Ammoniumkarbonatlösung. Die Gefäße wurden 24 St. bei 20—25° mit Wasser gefüllt stehen gelassen, ausgespült, getrocknet und gewogen, hierauf wurden 100 ccm Lösung eingefüllt, zum Sieden erhitzt, 20 min auf heißer Platte kochen gelassen, entleert, mit Wasser, HCl und wieder Wasser ausgewaschen, getrocknet und der Gewichtsverlust bestimmt.

(Tabelle s. S. 114.)

Wie wichtig ein gutes Medizinglas für Injektionsflüssigkeiten ist, die der Sterilisation durch Erhitzen unterworfen werden, zeigen die Untersuchungen Grüblers[157]). Die Abscheidung von Kieselsäure kann Trübungen, das freie Alkali kann Niederschläge und Farbreaktionen veranlassen. Aus Alkaloidsalzen macht das aus dem Glas gelöste Alkali die Base frei. Viele Alkaloidbasen fallen als scharfkantige Kriställchen aus und können beim Einspritzen in die Blutbahn Reizerscheinungen hervorbringen und, wenn der Arzt eine größere Menge des Niederschlags in die Injektionsspritze bekommt, zur Einführung einer größeren Menge als beabsichtigt führen. Die zu Injektionsflüssigkeiten verwandten Gläser müssen folgender Bedingung genügen. Die gut gereinigten Flaschen werden mit dest. Wasser gefüllt, dem 1/2% einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung zugesetzt ist, zugestöpselt und 1/2 Stunde in kochendem Wasser oder im Dampfstrom sterilisiert; hierbei darf das Wasser keine Färbung annehmen. Gläser, die diese Prüfung aushalten, können unbedenklich zur Sterili-

sation selbst von Morphium und Adrenalin benutzt werden.

Wenn das Jenaer Normalglas auch für die meisten Lösungen als Fiolenglas genügt, so erwies es sich doch für das sehr empfindliche Morphium nach Baronis Untersuchungen[167]) als noch nicht genügend widerstandsfähig. Erst das Jenaer Fiolaxglas gab auch mit Morphium befriedigende Resultate.

Mit den Anforderungen, welche an die Güte der Arzneiflaschen zu stellen sind, befassen sich eine ganze Reihe von Autoren. Anneler[168]) macht auf die Trübungen von Pantoponlösungen, die durch die Alkaliabgabe ungeeigneter Glasflaschen hervorgerufen werden, aufmerksam. Er prüfte 100 Flaschen aus verschiedenen deutschen und österreichischen Apotheken, indem er die gut ausgespülten Flaschen mit dest. Wasser bis zum Halse füllte, 8 St. auf etwa 55° C erhitzte, dann 15 St. bei Zimmertemperatur stehen ließ und hierauf je 10 ccm mit Phenolphthalein (1:1000) und $\frac{n}{100}$ HCl auf farblos titrierte; die für 10 ccm verbrauchte Säuremenge schwankte zwischen 0 und 5,02 ccm. Die Folgen der Alkaliabgabe zeigten sich, wenn die Flaschen mit frisch filtrierter 0,1%iger wäßriger Lösung von Narkotin. hydrochloric. bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurden. Der Inhalt der Flaschen, die nach obiger Prüfungsmethode 0,0 ccm n/100 HCl verbraucht hatten, blieb klar; eine Flasche, die den Wert 0,38 ccm n/100 HCl aufwies, ergab schon nach 20—30 min die ersten Flockenausscheidungen. Richter[169]) untersuchte mit der Narkotinprobe eine ganze Reihe von Gläsern und fand, daß während die anderen Gläser spätestens nach 6 St. Ausscheidungen zeigten, nur Jenaer Normal- und Geräteglas diese Probe länger bestand

Eine eingehende Übersicht über die Untersuchungsmethoden zur Prüfung der Medizinflaschen und Ampullen gibt Kröber[170]). Für die Güte des Medizinglases ist neben dem Gewichtsverlust an Wasser und wäßrige Lösungen die Menge des abgegebenen Alkalis ausschlaggebend. Die Titration kleiner Alkalimengen mit Phenolphthalein besitzt nach Kröbers Untersuchungen nur qualitativen Wert, da sie zu wenig empfindlich ist. Wenn auch die Anforderungen an Medizinflaschen nicht so hoch zu stellen sind, wie an Fiolen, so ist doch die Qualität nicht belanglos für den Inhalt. Bei schlechten Flaschen entstehen Trübungen in klaren Lösungen von Brechweinstein und Bleiazetat, Abscheidungen von Quecksilberoxyd aus

	Walker	$(Al,Fe)_2O_3$	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	MnO	As_2O_5	2% Na_2CO_3-Lösung	4% $(NH_4)_2CO_3$
Kavalier Böhmen . . .	Kolben 2009										—	11,0	0,8
	Becher 2010	0,64	—	76,02	7,60	7,72	0,30	7,38	—	Spur	—	11,2	0,8
Greiner & Friedrichs	Kolben 2011											8,4	0,0
Resistenzglas Marke R	Becher 2012	2,32	5,53	68,0	10,17	1,82	5,04	4,80	2,40	0,14	0,24	5,5	0,0
nach Weber												15,0	1,4
Wiener Normalgeräteglas	Kolben 2013	0,66	2,15	74,0	9,69	5,51	0,16	7,76	0,24	0,01	—	11,8	1,4
	Becher 2014	0,90	—	74,36	14,83	0,14	0,16	9,40	—	Spur	—	7,0	1,0
Thüringer Glas	Becher 2019	2,77	7,88	66,74	8,99	0,08	4,50.	0,28	8,28	0,65	—	3,8	1,2
Schott & Gen.	Becher, Flaschen,											4,6	—
	Erlenmeyer 2020	3,78	6,23	65,04	12,72	0,08	1,44	1,75	8,88	0,04	—	4,8	0,8
W. T. Co. Nonsol . . .	2021											12,2	0,6
Amerikanisches Glas . . .	Becher, Kolben,	2,08	—	68,09	12,32	6,49	3,82	5,90	—	1,12	—	72,0	—
	Erlenmeyer 2022	1,00	—	73,80	8,59	7,67	0,08	7,88	—	1,04	—	12,4	0,6
Böhmisches Glas . . .	2023											10,0	1,9
Deutsches Resistenzglas	Becher 2041	0,66	—	77,48	9,14	7,52	0,20	4,86	—	Spur	—	10,0	1,9
Vereinigte Fabr. Lab.	Kolben 2042											14,2	0,8
F. Z. Resistenz	Becher 2043	0,70	6,02	68,96	6,71	3,64	5,05	0,26	8,65	0,11	—	5,4	2,6
	Kolben 2044											8,2	2,8

Quecksilberchloridlösungen, von Kupferhydroxyd aus Kupferlösungen, von Alkaloidbasen aus deren Salzlösungen, Zersetzungen von Zyanverbindungen, Apomorphin, Gerbstofflösungen, Entfärbung von Farbstofflösungen; auch die Haltbarkeit von Jodtinktur erfährt in alkalireichem Glas eine starke Herabsetzung.

Zur Prüfung der Medizinflaschen schlägt Kröber[170]) vor, sie mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser, dem auf je 100 ccm 2—3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt sind, 1 St. im Wasserbade zu erhitzen. Nach einer 24stündigen Ruhefrist dürfen die Flaschen höchstens schwach rosa gefärbt sein. Die Färbung muß auf Zusatz von 2—3 Tropfen $\frac{n}{100}$ HCl verschwinden, wenn das Glas brauchbar sein soll. Bei noch weiter gehenden Ansprüchen füllt man die Flaschen mit 0,1%iger Narkotinhydrochloridlösung und läßt 1 St. bei Zimmertemperatur stehen; dabei dürfen vor $^1/_4$ St. keine flockigen Ausscheidungen auftreten. Weit höhere Anforderungen sind an die Ampullengläser zu stellen, da mit der Erhöhung von Druck und Temperatur die Angreifbarkeit bedeutend wächst. Vor $^1/_2$ St. dürfen keine Flocken auftreten und sie dürfen sich in einer weiteren $^1/_2$ St. nicht vermehren. Eine 24stündige Narkotinprobe hielt nur das Jenaer Fiolaxglas aus, während das Jenaer Normalglas flöckchenartige Abscheidungen der Alkaloidbase zeigte. Die Empfindlichkeit gegen freies Alkali nahm in folgender Reihe ab: Narkotinhydrochlorid, Strychninnitrat, Phenolphthalein, Sublimat, Morphiumhydrochlorid. Eine leichte Verfärbung der Morphiumlösung braucht nicht durch das Glasalkali hervorgerufen zu sein, sondern kann eine Folge von Dissoziation sein. Bei der sehr empfindlichen Strychninnitratlösung tritt die Ausscheidung der Base oft erst nach einigen Tagen in Erscheinung. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen faßt Kröber in folgenden Sätzen zusammen:

Ein zu prüfendes Glas muß $^1/_2$ St. lang bei 100° in strömendem Wasserdampf sterilisiert werden, dann soll es folgende Proben aushalten:

Nach 24 St. darf

1. destilliertes Wasser keine Flimmersilikate ergeben;
2. Morphiumlösung (1—2%) keine oder höchstens schwache Gelbfärbung;
3. Strychninnitratlösung ($^1/_2$%) keine Abscheidung;
4. Sublimatlösung (1%) keine Abscheidung gefärbter Oxyde;
5. Phenolphthaleinlösung (2—3 Tropfen auf 100 ccm Wasser) keine oder höchstens leichte Rosafärbung, die auf Zusatz von 1—3 Tropfen Zehntelnormalsalzsäure wieder verschwinden muß;
6. Narkotinhydrochloridlösung (0,1%) darf nach Verlauf einer Stunde keine oder höchstens stäubchenartige, keinesfalls aber flockige Abscheidung zeigen.

Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Alkaliabgabe des Glases für die Salvarsantherapie. Die anfangs öfter aufgetretenen unliebsamen Nebenerscheinungen, darunter auch einige Todesfälle, waren auf Verunreinigung des Wassers zurückzuführen. Diese Verunreinigungen bestehen nach Wechselmann aus Bakterienleibern (Wechselmannscher Wasserfehler). Wenn auch die Anwesenheit großer Bakterienmengen nicht geleugnet werden soll (nach Th. Müller enthalten die zu einer Injektion notwendigen 200—300 ccm des in Apotheken vorrätigen dest. Wassers bis zu 1500—1600 Millionen Keime) so sind doch nach den Untersuchungen einer ganzen Reihe von Forschern die anorganischen Bestandteile des Wassers mindestens von der gleichen Bedeutung. Émery fand in dest. Wasser Blei aus der Kühlschlange, Almquist auch andere Schwermetalle, Dreyfus Silikate, Matzenauer gelöste Glasalkalien. Mit der Herstellung und Prüfung des dest. Wassers hat sich eingehend Barladean[171]) beschäftigt und eingehende Vorschriften gegeben. Er kommt zu dem Ergebnis: „Aqua destillata des Arzneibuches ist kein dest. Wasser, sondern eine verdünnte Lösung (1:100000) von unbekannten Stoffen.“ Wenn auch die Mengen der Fremdbestandteile des dest. Wassers oft unter der Empfindlichkeit unserer besten chemischen Reaktionen liegen, so doch nicht unter der Empfindlichkeit des tierischen oder pflanzlichen Körpers. Als besonders geeignet zum Nachweis kleinster Metallmengen erwies sich die Süßwasseralge Spirogyra[172]), die Kupfermengen von 1 Teil in 1000 Millionen Teilen Wasser noch nachzuweisen gestattet. Neben dieser biologischen Prüfung muß ein wirklich reines dest. Wasser bakteriologisch (auf Zahl und Art der Keime) und physikalisch — chemisch — Bestimmung der Leitfähigkeit (Gehalt an Salzen) — untersucht werden, damit man sicher ist, daß in der medizinischen Praxis ungünstige Nebenerscheinungen, die durch das dest. Wasser bedingt sind, nicht auftreten.

Zu welch groben Täuschungen die Alkaliabgabe des Glases führen kann, zeigen die Beobachtungen Sternbergs[173]), der bei Untersuchungen über die Wasser-

mannsche Reaktion fand, daß das in Lösung gehende Glasalkali + Reaktion hervorbringen kann.

Tillmanns und Mildner[174]) unterscheiden bei dem zur Herstellung von Salvarsanlösung benutzten dest. Wasser dreierlei Wasserfehler, nämlich die Anwesenheit von Bakterien, Schwermetallen und Glasbestandteilen. Für den Nachweis jedes dieser Fehler geben sie Spezialmethoden an. Die Glasbestandteile weisen sie durch eine Rosolsäurelösung nach. 0,5 g reinste Rosolsäurelösung wird mit 100 ccm 50%igem Alkohol überschüttet; nach kräftigem Durchschütteln läßt man 2 Tage absitzen und filtriert. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem Jenaer Becherglas 1/4 St. ausgekocht und nach dem Erkalten mit 2—3 Tropfen Rosolsäure versetzt. Rotfärbung zeigt Alkalisilikate an. Es lassen sich mit Rosolsäure 3 mg Natriumsilikat in 1 L nachweisen, während mit Phenolphthalein erst 5 mg/L nachweisbar sind.

Zu welch groben Täuschungen die Alkaliabgabe des gewöhnlichen Glases führen kann, zeigen die Untersuchungen Hüttigs [175]). Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von α-Oxyanthrachinon in gewöhnlichem Glase ging schon unter 180° eine Umwandlung der gelben Farbstoffsäure in eine intensiv rot gefärbte Verbindung (Alkalisalz) vor sich, wodurch die Prüfung auf Reinheit selbstverständlich illusorisch wurde. In erhöhtem Maße zeigte sich dies bei dem β-Oxyanthrachinon. Bei Anwendung von Jenaer Glas trat dieser Übelstand nicht ein. Da diese Reaktion mit dem Alkali des Glases bei dem α-Oxyanthrachinon schon sehr stark auftritt, obgleich es zu den schwächsten Säuren gehört, so ist wohl anzunehmen, daß auch bei den Schmelzpunktsbestimmungen anderer organischer Säuren in Kapillarröhrchen aus gewöhnlichem Glas ein Herauslösen des Alkalis stattfindet, ohne daß es durch intensiven Farbumschlag zu erkennen ist, und daher unberücksichtigt bleibt.

Über den Einfluß des Glases auf den Schmelzpunkt teilt Dickmann[176]) interessante Beobachtungen mit. Er fand für Ketoazetyldibenzoylmethan als Schmelzpunkt in Schmelzröhrchen aus Thüringer Glas 107—110°, in solchen aus Jenaer Glas 140° C. Eingehende Untersuchung ergab, daß die Alkaliabgabe des gewöhnlichen Glases genügte, um die Enolisierung hervorzubringen.

Verhalten gegen geschmolzene Salze: Nach Schulze [0]) S. 90 korrodiert Lithiumnitrat in der Nähe seines Schmelzpunktes (265°) Glas in kurzer Zeit, wobei eine brüchige porzellanähnliche Masse entsteht. Kaliumnitrat zeigt bei gleicher Temperatur noch keinen Angriff, sondern wirkt erst bei höherer Temperatur.

Geschmolzenes Chlorsilber greift nach Baxter[232]) Glas etwas an.

In geschmolzenem Silbernitrat färbt sich nach Schulze [0]) S. 90 Glas bei 400—450° rasch braun. Sackur[233]) erhitzte ein Gemisch von Ag_2S und Ag_2SO_4 auf 400—450° in einem Rohr aus gewöhnlichem Thüringer Glas und fand, daß das sich bildende Silber in eine dünne Oberflächenschicht des Glases unter Braunfärbung eintritt. Derartig gefärbtes Glas absorbiert die blauen und grünblauen Strahlen fast vollständig, die grüngelben weniger.

Verhalten gegen Metalle: Unterhalb 500° wird Glas durch reine geschmolzene Metalle im allgemeinen nicht angegriffen, selbst geschmolzenes Kalium (Smith[235]) und Natrium (Mathewson[234]) greifen nur sehr wenig an. Bei höheren Temperaturen nimmt der Angriff des Kaliums und Natriums rasch zu. Geschmolzenes Aluminium und besonders Magnesium wirken auf Glas stärker als Natrium. Auch Kalzium übt oberhalb 500° (Donski[236])) eine größere Wirkung auf das Glas aus, wobei eine Schwärzung des Glases eintritt. Die Dämpfe von Zäsium wirken unter Bräunung stärker auf Glas, als die der anderen Alkalimetalle; dann folgen Natrium, Kalium, Rubidium; letzteres färbt auch in mehreren Stunden bei 350° Glas nicht. Geschmolzenes Blei greift Glas bei Temperaturen bis 500° an, Thallium dagegen nicht (Lewkonja[238]).

Warenkunde: Einteilung der Gläser. Die Einteilung der verschiedenen Gläser gründet sich in der Hauptsache nicht auf die chemische Zusammensetzung, sondern auf äußere Merkmale, namentlich auf die verschiedenen Verwendungszwecke; weiter ist die Art der Formgebung, die sich im großen ganzen mit dem Verwendungszweck deckt, gegenüber diesem aber mannigfaltiger ist, für die Einteilung maßgebend. Die folgende Einteilung entspricht teilweise der von Dietz [1]) gegebenen:

I. Hohlglas. 1. Flaschenglas: Da Flaschengläser für gewöhnliche Bier- und Weinflaschen in erster Linie billig sein sollen, so werden sie meist aus natürlich vorkommenden Gesteinen unter Zusatz der fehlenden Bestandteile erschmolzen. Man verwendet Feldspäte, Phonolite, Basalte, Laven, trachytische Gesteine, Mergel u. a. Je höher der Gehalt an Eisenoxydul ist, desto dunkler grün sind die Flaschen gefärbt; die Braunfärbung wird durch Zusatz von Braunstein (6—8%) erreicht. Neben der Billigkeit soll aber eine

I.	II.	III.	IV.
Hohlglas	Tafelglas	Optisches Glas	Milchglas und Farbglas
hergestellt durch:	hergestellt durch:		
A. Blasen	A. Blasen		
gewöhnlich gefarbtes (Flaschenglas)	Walzenglas		
halbweißes	Kron-Mond-Glas		
weißes			
Kristallglas			
Bleiglas für Glühbirnen			
Zilinderglaser			
Hohlglas für Laboratorien			
Röhrenglas			
B. Pressen	B. Gießen		
Preßglas	Spiegelglas		
C. Vorpressen und Ausblasen	C. Mechanische Herstellung.		

genügende Druckfestigkeit (Champagnerflaschen müssen 4—6 atm aushalten) und chemische Widerstandsfähigkeit vorhanden sein. Erstere wird durch gleichmäßige Wandstärke und gute Kühlung, letztere durch geeignete chemische Zusammensetzung erreicht (Zusammensetzung s. Tabelle). Die Zusammensetzung weicht oft weit von der sog. Normalformel ab. Im allgemeinen sind die Flaschengläser Alkali-Kalk-Aluminiumsilikate ausgezeichnet durch niedrigen Alkaligehalt und oft hohen Tonerdgehalt. Zu hoher Kalkgehalt gibt chemisch wenig widerstandsfähige Flaschen.

Alkali	0,1—0,3
(Ca, Mg, Fe, Mn)O, Al_2O_3	1
Si, O_2	2,2—2,6

Die Herstellung der Flaschen geschah bis zum Jahre 1890 ausschließlich durch Blasen mit der Pfeife in Formen. Neuerdings werden die Flaschen immer mehr auf maschinellem Wege hergestellt. Die vollkommenste aller Maschinen ist die Owensmaschine, die in 24 St. 25000—12000 Flaschen von $^1/_4$ L bis 1 L herstellt.

2. Weißhohlglas: Bei dem Hohlglas unterscheidet man je nach der Reinheit und Zusammensetzung verschiedene Arten. Zwischen dem Weißhohlglas, das reinweiß ist, und dem Flaschenglas steht das halbweiße Hohlglas, ein aus reineren Materialien als das Flaschenglas hergestelltes, mehr oder weniger entfärbtes Glas, das zu Medizinflaschen und gewöhnlichen Gebrauchsgegenständen benutzt wird. Das Weißhohlglas dient zu besseren Gebrauchsgegenständen (Trinkgläser, Karaffen, Ziergläser usw.) und ist ein möglichst farbloses Kalknatronglas, dessen Zusammensetzung der Normalformel angepaßt ist und sich in folgenden Grenzen hält:

	Molekule
$(Na_2, K_2)O$	0,8—1,5
CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3	1
SiO_2	4,95—9,7

Enthält das Glas neben Natron noch Kali, so bezeichnet man es als Halbkristall. Auch Gemische von Kalknatron und Kalibleigläsern bezeichnet man als Halbkristall. Noch besser ist das böhmische Kristallglas, das besonders zu geschliffenen Gegenständen verwendet wird; dies ist ein Kali-Kalksilikat von der Zusammensetzung:

	Molekule
K_2O	bis 2
CaO	1
SiO_2	bis 15

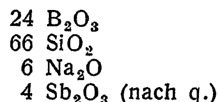
Das edelste der Hohlgläser ist das Bleikristallglas (englisches Kristallglas), ein Kali-Bleisilikat von der Zusammensetzung:

	Molekule
K_2O	0,3—1
PbO	1
SiO_2	3,3—6

Es zeichnet sich durch starke Lichtbrechung und schönen Klang aus und wird deshalb besonders zu geschliffenen Luxusgläsern verwendet. Der Schliff der Hohlgläser wird durch rotierende dünne Scheiben hervorgebracht. Es wird zunächst mit Eisenrädern rauh, dann mit Kupferrädern fein geschliffen und zuletzt mit Holzrädern poliert. Eine Nachahmung dieser teuren handgeschliffenen Gläser stellt man jetzt oft in der Weise her, daß man das Muster vorpreßt und durch Schleifen und Polieren nacharbeitet. An Stelle des Polier-

rades wird auch wäßrige Flußsäurelösung, die sog. Säurepolitur verwendet (s. mattiertes Glas) mit der sich der Schliff bei gleicher Güte in kürzerer Zeit, also billiger herstellen läßt. Den feinsten künstlerischen, nur die glänzende Oberschicht entfernenden Schliff nennt man gravieren. Die Gravierung wird entweder durch Kupferrädchen unter Verwendung von Schmirgel in Öl als Schleifmittel oder durch Ritzen mit dem Diamant hervorgebracht. Die Bleikristallgläser lassen sich durch Farboxyde besser färben als Kalkgläser und werden letzteren vorgezogen, da ihre Farben lebhafter sind.

Zu den geblasenen Hohlgläsern gehören auch noch die aus Bleiglas hergestellten Kolben für elektrische Glühbirnen sowie die Spezialgläser für Gasglühlichtbeleuchtung, die in Jena von Schott erfunden wurden. Diese Jenaer Gläser zeichnen sich durch hohe Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel aus. Das Charakteristische ihrer Zusammensetzung ist der Gehalt an Borsäure. Eine bewährte Zusammensetzung ist:



24 B_2O_3
66 SiO_2
6 Na_2O
4 Sb_2O_3 (nach q.)

Eine besondere Art von Hohlglas ist das in den chemischen Laboratorien gebrauchte Geräteglas. Man unterscheidet hier in der Hauptsache 3 Typen, das Thüringer, das böhmische Apparatenglas und das Jenaer Spezialglas. Ersteres ist in der Hauptsache ein leicht schmelzbares Kali-Natron-Kalk-Aluminiumsilikat, das sich leicht an der Glasbläserlampe verarbeiten läßt und seines billigen Preises wegen weite Verbreitung gefunden hat, obgleich sowohl die chemische als auch die thermische Widerstandsfähigkeit nicht sehr hoch ist. Das böhmische Geräteglas ist ein Kalikalksilikat von der Zusammensetzung des böhmischen Kristallglases (s. d.). Das ebenfalls von Schott erfundene Jenaer Geräteglas ist wie die Jenaer Zilindergläser ein Borosilikatglas, das sich durch hohe thermische und chemische Widerstandsfähigkeit auszeichnet. Zwischen dem Jenaer und gewöhnlichen Thüringer Geräteglas steht das Resistenzglas von Greiner und Friedrichs in Stützerbach.

Eine ganz andere Art der Herstellung erfordern die ebenfalls zu den Hohlgläsern zu zählenden Röhrengläser. Die an der Pfeife aufgenommene Glasmenge wird zum Kegel geformt und aufgeblasen (Post). Die am Hefteisen aufgenommene Glasmenge wird zu einem Teller geformt (Nabel) und die Post auf den Nabel aufgesetzt. Unter Einblasen von Luft werden beide langsam oder schneller, je nachdem das Rohr weiter und stärker oder dünner und schwächer werden soll, auseinandergezogen. Je nach der Wandstärke und äußeren Form unterscheidet man (s. Abb. 2):

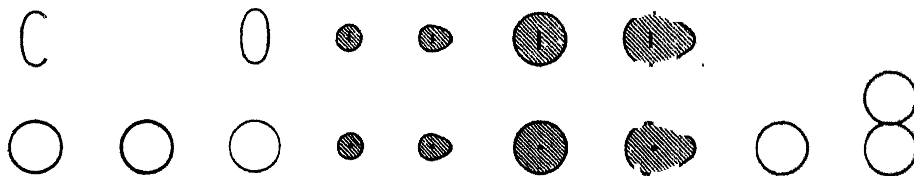


Abb. 2.

Zilinderröhren, runde und flache (schwachwandig) ohne und mit weißem Belag.

Biegeröhren (starkwandig).

Stengelröhren (ganz dünne Wandung), rund und flach.

Kapillarröhren, runde und prismatische (bis etwa 5 mm äußerer Durchmesser) mit runder oder flacher Öffnung.

Stabröhren, runde und prismatische, ohne und mit weißem Belag (starke Wandung, enge Öffnung) mit runder und flacher Öffnung.

Zwillingsröhren mit Scheidewand.

Nach dem Verwendungszweck unterscheidet man:

I. Thermometerröhren.

Diese werden zur Anfertigung aller Arten von Thermometern benutzt.

Die Jenaer Röhrengläser tragen als Schutzzeichen eine je nach der Glassorte verschiedenfarbige Längslinie.

Die Jenaer Spezialgläser 16 III [Schutzstreifen weinrot] und 59 III haben vor den gewöhnlichen Thüringer Gläsern den Vorteil der geringen Nullpunktsverschiebung beim Gebrauch. Nach einer mit der Phys.-Techn. Reichsanstalt getroffenen Vereinbarung werden diese Gläser stets in der gleichen Zusammensetzung hergestellt. Das Glas

59 III ist in seinen thermometrischen Eigenschaften noch besser als 16 III und hat einen höheren Erweichungspunkt. Thermometer aus 16 III sind bis 450° brauchbar, aus 59 III bis 510°. Für noch höhere Temperaturen verwendet man Jenaer Verbrennungglas — bis 575° — und Jenaer Supremaxglas bis 675°.

II. Fiolenröhren.

Sie dienen zur Aufnahme dosierter medizinischer Lösungen und sollen vor allen Dingen die eingefüllten Lösungen nicht durch Abgabe von Glassubstanz verunreinigen. Besonders schädlich ist die Abgabe von Alkali an Alkaloidlösungen, z. B. Morphium und Strychnin, da bei diesen Lösungen das Alkali die Base zur Ausscheidung bringt, wodurch bei subkutanen Einspritzungen Reizerscheinungen hervorgerufen werden. Abgesehen von gewöhnlichen Gläsern, die für diesen Zweck ganz ungeeignet sind, wurde früher das Jenaer Normal- und Braunglas verwendet, die jedoch auch noch nicht ganz genügten. Erst durch die Einführung des Jenaer Fiolaxglases (weiß: schwarzer Schutzstreifen — und braun: weißer Schutzstreifen) wurde selbst den weitgehendsten Ansprüchen genügt.

III. Wasserstandsröhren für Dampfkessel.

Ein gutes Wasserstandsglas soll widerstandsfähig sein gegen hohen Druck, gegen Temperaturschwankungen und gegen die lösende Wirkung des Kesselspeisewassers und Dampfes. Außer den gewöhnlichen deutschen, englischen und französischen Gläsern von geringer thermischer und chemischer Widerstandsfähigkeit gibt es das hochwertige Jenaer Durobaxglas (Schutzzeichen rot).

IV. Röhren für Laboratoriumsbedarf.

Aus den zu Geräteglas (s. d.) verarbeiteten Gläsern werden auch Röhren hergestellt, die vor der Glasbläserlampe zu Reagenzgläsern und Laboratoriumsapparaten verarbeitet werden. Für Zwecke, bei denen hohe Erhitzungstemperaturen in Frage kommen — Verbrennungsröhren, Schmelzpunktsröhrchen usw. — finden besonders schwerschmelzbare Gläser Verwendung. Früher wurde ausschließlich das böhmische Verbrennungsglas (ein Kalium-Kalksilikat) benutzt, bis es durch das Jenaer Verbrennungsglas weit übertroffen wurde. Für noch höhere Temperaturen wird das Jenaer Supremaxglas angewandt.

V. Einschmelz- und Verbindungsgläser.

Zum Einschmelzen von Platindraht bis 1 mm dient das Jenaer Normalglas 16 III, für dickere Drähte das Jenaer Platineinschmelzglas 397 III. Ferner wird im Jenaer Glaswerk noch je ein Glas zum Einschmelzen von Wolframdraht und Molybdändraht hergestellt. Um Gläser mit größeren Ausdehnungsunterschieden haltbar miteinander verschmelzen zu können, werden von Schott und Gen. 33 Verbindungsgläser hergestellt, deren Ausdehnung von $3\alpha = 40 . 10^{-7}$ bis $410 . 10^{-7}$ so abgestuft ist, daß sich vom Quarzglas bis zu einem Glase mit einer Ausdehnung über 400 jede Verschmelzung ausführen läßt.

Die Röhren und die aus vollen Glasposten hergestellten Stäbe sind ferner das Rohmaterial für Christbaumschmuck (Lauscha Kunstgläser [Murano b. Venedig], Perlen, Glaswolle, künstliche Augen usw.).

B. Preßglas. Eine je nach der Größe des herzustellenden Gegenstandes verschiedene Menge Glas wird in die Form gebracht und dann mit einer durch Hand, Druckluft oder Dampf betriebenen Presse der Stempel daraufgedrückt. Die auf diese Art hergestellten Gegenstände haben den Nachteil, daß die Feuerpolitur leidet. Diesem Mangel sucht man dadurch zu begegnen, daß man entweder die fertigen Gegenstände nochmals in das Feuer hält, bis sich die Oberfläche geglättet hat, oder daß man gleich in der Form dichte erhabene oder vertiefte Muster und Schliffnachahmungen einpreßt. Nach dem Preßverfahren lassen sich nur massive Gefäße, die keinen verengten Hals haben, herstellen, z. B. Teller, Schalen, Bierseidel, auch Dachziegel und Mauersteine.

Glasbuchstaben werden in der Weise hergestellt, daß man die flüssige Glasmasse zu einer Platte auswalzt und diese unter eine Stanze bringt. Die Stanze besteht aus nach unten angeschärften Leisten, welche den Umriß des zu stanzenden Gegenstandes wiedergeben, und die in die noch plastische Glastafel bis nahe an den Boden eingedrückt werden. Die vollständige Zerlegung der Glastafel in die einzelnen Buchstaben erfolgt durch Abschleifen von der Rückseite.

C. Preßblasglas. Um auch Gefäße mit verengtem Halse nach einem dem Preßverfahren gleich einfachen herstellen zu können, preßt man das Külbel vor und bläst es dann in der Fertigform aus. Nach diesem Verfahren lassen sich z. B. Konservengläser und andere Weithals-

gläser herstellen, während bei den enghalsigen Gefäßen (Flaschen) das Külbel gegossen wird. Am verbreitetsten sind in Europa die Maschinen von Wolf und Schiller. Bei ersterer wird die nötige Druckluft durch einen besonderen Kompresser erzeugt, bei letzterer durch eine an der Maschine befindliche Handluftpumpe.

Besonders große Gegenstände werden nach dem Sievertschen Verfahren hergestellt, indem man die heiße Glasmasse auf nasse Asbestplatten bringt und mit eisernen Hohlformen bedeckt. Der sich entwickelnde Dampf bläht die Glasmasse auf und drückt sie gegen die Wand der Form.

II. Tafelglas.

Als Tafelglas bezeichnet man alle flachen, tafelförmigen Glaskörper, deren wichtigste das Fenster- und Spiegelglas sind. Die Zusammensetzung entspricht etwa der sog. Normalformel.

0,6—1 Alkali	11—12% Na_2O
1 $CaO(Al_2O_3, Fe_2O_3)$	13—14% CaO
4,1—6 SiO_2	73—74% SiO_2

A. Fensterglas wird meistens aus Glaswalzen hergestellt. Der Glasmacher fertigt große Hohlzilinder, die bei dem älteren böhmischen Verfahren kurz und weit, bei dem neueren deutsch-französischen Verfahren lang und eng sind. Auf den Boden der fertigen Walze wird etwas heißes Glas gebracht, unter Zuhalten der Pfeife im Ofen erhitzt bis die sich ausdehnende Luft den Boden an der erweichten Stelle gesprengt hat. Hierauf wird das entstandene Loch erweitert, die unregelmäßigen Ränder mit der Schere glatt geschnitten und durch mehrmaliges Einwärmen, Drehen und Schwenken ein gleichstarker, geradwandiger Zilinder geformt. Nach dem Absprengen der verdickten oberen Kappe wird die Walze der Länge nach aufgesprengt und in einem besonderen Ofen — Streckofen — gestreckt. Die vorgewärmte Walze wird auf dem Streckstein bis zur Erweichung erhitzt, mit dem Streckeisen ausgebreitet und dann mit dem Polierholz glatt gebügelt. Die Scheibe bleibt nun noch auf dem Streckstein, bis sie genügend fest geworden ist, um ohne verbogen zu werden in den Kühlofen gebracht zu werden. Etwa im Jahre 1300 wurde in Frankreich noch eine andere Art Fensterglas herzustellen bekannt, das Mond- oder Kronglas. Es wurde zunächst eine Kugel aufgeblasen, die durch rasches Drehen der Pfeife abgeplattet und an der abgeplatteten Seite am Hefteisen befestigt wurde. Hierauf wird der Rotationskörper von der Pfeife abgesprengt und durch Einwärmen und schnelles Drehen um seine Achse wird die Öffnung erweitert, dabei nimmt das Ganze vorübergehend die Form einer Krone an (Kronglas). Durch öfteres Einwärmen und Drehen entsteht schließlich eine runde flache Scheibe, die zwei halbmondförmige Stücke (Mondglas) ergibt. Das am Nabel gesessene, verdickte Mittelstück, das Ochsenauge, wurde zu Butzenscheiben verwandt. Heute werden nach dieser Art nur noch die Deckgläschen für mikroskopische Zwecke gemacht, da es noch nicht gelungen ist, auf andere Weise so dünne Blättchen herzustellen.

Aus farbigem Glase werden Tafeln mit und ohne Überfang in gleicher Weise wie das Klarglas hergestellt. Folgende Abarten des Fensterglases werden in den Fällen, wo es sich darum handelt, Räume durch Glasfenster zu erhellen, ohne einen Einblick in das Innere zu gestatten, verwendet:

Gewölbte Tafeln werden durch Strecken auf einer vertieften Unterlage gewonnen.

Gerippte Tafeln werden durch Vorblasen des Külbels in eine gerippte Form gewonnen.

Mousselinglas. Eine fein gepulverte Emaille wird mit einem Klebmittel verrührt und mittels Schablonen netz- oder gewebeähnliche Zeichnungen aufgetragen, getrocknet und eingebrannt. Derartige Scheiben zeichnen sich dadurch aus, daß sie von einer Seite durchsichtig sind, von der anderen dagegen nicht.

Mattiertes Glas: Die Mattierung der Oberfläche läßt sich entweder mechanisch oder chemisch hervorbringen. Früher schliff man die Oberfläche mit Sand ab; seit etwa 50 Jahren benutzt man in der Hauptsache das von dem Amerikaner Tilghman erfundene Sandstrahlgebläse. Die chemische Mattierung wird durch Ätzen mit Flußsäure und Fluoriden hervorgerufen und zwar bewirkt die wäßrige Flußsäure im allgemeinen eine glänzende Ätzfläche, während die gasförmige Säure oder ein Brei von Flußspat und Schwefelsäure eine matte Ätzfläche hervorbringt. Der Unterschied in der Wirkung ist darin begründet, daß im ersteren Falle das Glas ohne Kristallabscheidung aufgelöst wird, während im zweiten Falle größere oder kleinere Kristalle von Fluoriden, hauptsächlich des Kalks, Aluminiums und Bleis, gebildet werden. Am leichtesten lassen sich Blei-, am schwersten harte Kali- und Borosilikatgläser ätzen. Wegen der stark

ätzenden Wirkung der Flußsäure auf die Haut verwendet man diese jetzt fast nicht mehr als solche, sondern macht sie zum Gebrauch aus einer Lösung von Alkalifluoriden, Schwefel- oder Salzsäure und Neutralsalzen (z. B. Kaliumsulfat) frei; je mehr Neutralsalze zugesetzt werden, desto feiner ist die Mattierung. Um blanke Flächen zu erzielen wischt man die sich ansetzenden Zersetzungsprodukte sofort ab.

Eisblumenglas stellt man in der Weise her, daß man mattiertes Glas mit einer Schicht Tischlerleim bestreicht und diesen dann scharf trocknet. Der in einzelnen Stücken abspringende Leim reißt muschelförmige Stücke aus dem Glas mit heraus; es hinterbleibt eine glänzende Oberfläche mit eisblumenähnlichem, die Durchsicht verhinderndem Muster.

B. Gußglas. Das als gegossenes Glas bezeichnete trägt seinen Namen nicht mit Recht, da sich Glas nicht in Formen gießen läßt; es würde die Form nicht ausfüllen. Das von St. Gobain 1691 ausgegangene Verfahren besteht darin, daß das auf dem vorgewärmten eisernen Gießtisch gegossene flüssige Glas erst durch eine schwere hohle mit Wasser gekühlte Walze auf seiner Unterlage durch seitlich untergelegte Schienen auf eine bestimmte Dicke ausgebreitet wird. Eine zweite leichtere Walze bewirkt das Nachglätten. Die Zusammensetzung gleicht der des Fensterglases. Derartiges Gußglas wird ohne weitere Nachbearbeitung als Oberlichtfenster und zur Bedeckung von Eisenkonstruktionen verwendet. Um solche Scheiben mechanisch besonders fest zu machen walzt man nach dem ersten Ausbreiten mittels einer dritten gerippten Walze ein Drahtnetz ein. Derartiges Drahtglas kann bei zu großer Beanspruchung wohl brechen, aber nicht in Stücke auseinanderfallen. Mit Hilfe der Walzen lassen sich auch Muster in die Tafeln einwalzen, wodurch die Durchsichtigkeit beseitigt wird; gleichzeitig wird dadurch erreicht, daß die fehlende Feuerpolitur nicht mehr störend empfunden wird (Kathedralglas, Ornamentglas). Durchsichtige Scheiben bis zu 45 qm Größe für Schaufenster und Spiegel werden zunächst mit grobem Sand eben (Rauhschleifen), dann mit Schmirgel fein geschliffen und zuletzt mit Polierrot poliert. Gebogene Schaufensterscheiben werden nach dem Polieren in besonderen Öfen erhitzt und in erweichtem Zustand gebogen.

Spiegel. Als Spiegelbelag verwendete man früher ausschließlich Zinnamalgam. Auf einer starken von einer Rinne umgebenen Steinplatte (Belegtisch) wird Zinnfolie ausgebreitet und fest angedrückt, dann mit Quecksilber amalgamiert und mit Quecksilber übergossen. Hierauf wird die sauber gereinigte Glasplatte vorsichtig so darüber geschoben, daß zwischen Glas und Quecksilber keine Blasen oder Verunreinigungen gelangen. Durch Belasten der Glasplatte wird der größte Teil des überschüssigen Quecksilbers herausgepreßt, der Rest fließt bei allmählichem Aufrichten der Platte ab. Nach 24 Stunden ist das Amalgam soweit erhärtet, daß es nicht mehr abfließt, die letzten Reste Quecksilber sind erst nach Verlauf eines Monats abgetropft. Diese Art der Spiegelherstellung ist jetzt wohl ganz verlassen, einesteils weil das bei der Anfertigung verdampfende Quecksilber sehr gesundheitsschädlich ist, anderntei1s weil die Amalgamspiegel wesentlich mehr Licht verschlucken als die Silberspiegel (33% Absorption zu 9%).

Der Silberspiegel wird aus einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung durch Reduktionsmittel z. B. Traubenzucker bei 20—30° in etwa ¼ St. niedergeschlagen. Zum Schutze der Silberschicht wird sie mit einer Lackschicht überzogen.

C. Mechanische Herstellung von Fensterglas. Die vielen Versuche Fensterglas mechanisch herzustellen lassen sich in zwei große Gruppen zerlegen. Bei der einen Art wird wie bei der Mundbläserei zunächst eine Walze hergestellt, die dann durch Strecken zur Tafel weiterbearbeitet wird. Bei der zweiten Art wird direkt eine Glastafel aus der flüssigen Glasmasse hergestellt. Sievert ahmt mit einer Maschine den Handbetrieb ziemlich genau nach (Näheres siehe bei Dralle [b]) S. 967), während Lubbers nach dem Vorbilde von Oppermann die Glaswalze aus dem flüssigen Glase mit Hilfe eines runden Fangeisens unter Einblasen von Luft herauszieht (siehe Dralle [b]) S. 983). Glastafeln direkt aus der flüssigen Glasmasse herauszuziehen gelang in befriedigender Weise zuerst Fourcault (siehe Dralle [b]) S. 998). Das Charakteristische seiner Maschine gegenüber ähnlichen früheren Versuchen ist, daß er die flüssige Glasmasse nicht herauszieht, sondern durch einen Spalt herauspreßt.

III. Optisches Glas.

Die größte Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung weisen die optischen Gläser auf. Neben Silikaten und Boraten finden sich Phosphate und deren Gemische; außer-

dem sind fast alle Basen vertreten, besonders Alkalien, Kalzium, Barium, Zink und Blei. Da an die optischen Gläser die größten Anforderungen in Beziehung auf Lichtdurchlässigkeit gestellt werden, so verwendet man zum Schmelzen chemisch reine Rohmaterialien. Das Schmelzen geht sehr sorgfältig unter genauer Einhaltung der durch jahrelange Versuche festgestellten Bedingungen vor sich, da nur auf diese Weise ein den hohen Anforderungen der Optik gerecht werdendes Produkt erzielt werden kann. Die gute Durchmischung des Satzes allein genügt nicht, um ein von Schlieren freies Glas zu erhalten, sondern nach dem Läutern wird die Schmelze mit einem Tonrührer bis zum Steifwerden gerührt. Hierauf wird der Hafen samt Inhalt in den Ofen gebracht, aus dem der nächste Hafen herausgenommen wird. Hier kühlt er in einigen Tagen ab und zerspringt in unregelmäßige Stücke; diese werden auf Glasfehler (Steine, Blasen, Schlieren) untersucht und die fehlerhaften Stücke mit einem Hammer abgeschlagen. Die vorläufig als brauchbar erscheinenden Stücke werden in Schamotteformen nochmals soweit erhitzt, daß sie gerade breitlaufen (senken) und die Form ausfüllen. Hierauf werden die Senkformen mit dem Glas in besondere vorgewärmte Kühlöfen gebracht, in denen sie je nach der Glasart und Größe in etwa 4—6 Wochen abkühlen. Die gekühlten Platten werden an zwei gegenüberliegenden Seiten angeschliffen und poliert und nun endgültig auf Spannung, Blasen und Schlieren untersucht. Dickwandige Platten lassen sich nach zwei verschiedenen Methoden zersägen, entweder durch Durchschleifen oder durch Durchschneiden mit der Diamantsäge. Das Durchschleifen wird durch ein hin- und hergehendes Sägeblatt bewirkt, indem Sand und Wasser auf die Schnittfläche fließt. Die Diamantsäge, die einen feinen Schnitt mit wenig Materialverlust bewirkt, besteht aus einer in Petroleum laufenden rotierenden Zinkblechscheibe, in deren Kanten Diamantpulver eingedrückt ist. Der weitaus größte Teil an optischem Glase wird von dem Jenaer Glaswerk hergestellt, in geringem Umfange stellt noch Parra Mantois (Paris) und Chance Birmingham optisches Glas her.

Dem Flintglase nahe verwandt ist der zuerst von Strasser wegen seiner hohen Lichtbrechung zur Nachahmung von Edelsteinen benutzte Strass.

Al_2O_3	1
SiO_2	38,1
K_2O	7,9
PbO	53

Neben dem farblosen Straß, der zur Imitation des Diamants dient, hat man durch Zusätze der üblichen Oxyde auch farbige Edelsteine nachgebildet.

IV. Farbgläser und getrübte Gläser.

Die gefärbten Gläser werden als Lichtfilter benutzt oder sie dienen zum Verzieren farblosen Glases. Man hat zwischen in der Masse gefärbtem und farbig überfangenem Glase zu unterscheiden; bei letzterem sind auf das farblose Glas eine oder mehrere dünne Schichten farbigen Glases aufgeschmolzen (Näheres über Farbgläser siehe unter optische Eigenschaften S. 69). Eine besondere Art von Überfangglas ist das Atlasglas. Ein Külbel aus gefärbtem Glase wird in eine mit Vertiefungen versehene Form geblasen, dann mir farblosem Glase überfangen, so daß in den vertieften Stellen Luftschichten verbleiben; nach dem Mattätzen der Außenfläche entstehen infolge von Reflexion atlasähnliche Erscheinungen 1).

Getrübte Gläser werden hauptsächlich zu Beleuchtungsgläsern verarbeitet, um die grellen Lichtstrahlen zu dämpfen und um eine gleichmäßige Verteilung des Lichtes im Raume zu bewirken. Die Trübung kann entweder durch gleichmäßig in der ganzen Masse verteilte Kristallausscheidungen hervorgerufen werden oder durch Trennung der im Schmelzfluß homogenen Masse in zwei Gläser, die bei niedriger Temperatur nicht ineinander mischbar sind, wobei die Abscheidung der einen Komponente in sehr feinen Tröpfchen erfolgt. Das Alabasterglas ist ein kalkarmes Kalisilikat, bei dem die Trübung durch Ausscheidung von Kieselsäure bewirkt wird. Alle übrigen getrübten Gläser stellen emulsionsähnliche Mischungen dar, die bei schwacher Trübung als Opal und Nebelgläser, bei starker Trübung als Milchgläser bezeichnet werden. Als Trübungsmittel werden Phosphate und Fluoride verwendet, z. B. Knochenasche (Beinglas), Kryolith und Flußspat.

Übersicht über die Zusammensetzung von Glasarten.

Flaschenglas.

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Mn_3O_4	Fe_2O_3	H_2SO_4	P_2O_5	Bezeichnung
—	63,5	9,5	1,3	—	14,0	—	—	—	—	Grünes Charlottenburg
0,63	64,75	3,66	2,39	—	25,76	—	2,81	—	—	v. Vaurrot
1,16 + Fe_2O_3	62,21	5,69	1,91	—	22,93	—	6,10	—	—	Böhm. Champagnerfl.
1,83	77,13	13,48		—	7,56	—	—	—	—	Weiße Rheinweinfl.
2,7	66,0	2,8	2,8	—	22,9	—	2,8	—	—	Grünes Montpläisir
4,01	60,41	6,0	—	4,62	15,59	6,47	1,78	—	—	Gutes braunes
4,1	49,0	2,0	7,25	2,0	24,75	—	10,10	—	—	Schlecht n. Warrington
4,72	63,34	4,17	2,01	—	21,34	—	4,42	—	—	Böhm. Champagnerfl.
4,89	64,5	5,87	2,56	5,61	14,73	Sp.	1,18	—	—	hellgrün
4,91 + Fe_2O_3	62,19	7,53	—	5,32	15,75	2,91	1,21	—	—	goldgelb
5,0	66,0	3,0	—	—	26,0	—	—	—	—	v. Rive de Gier
6,8	59,6	3,2	—	7,0	18,0	0,4	4,4	—	—	v. Epinac nach Berthier
8,0	60,0	3,1		—	22,3	1,2	4,0	—	0,4	Sauvigny
8,73	61,92	8,53	0,63	4,12	13,22	0,50	1,81	—	—	Siemens Dresden grün
9,12	63,75	4,53	3,01	—	15,19	3,27	1,34	—	—	goldgelb
9,33	58,90	7,41		—	14,57	8,31	1,48	—	—	Gerresheim braun
10,12	54,90	10,41	1,0	0,006	13,2	7,47	1,25	—	—	Siemens Dresden braun
10,25	56,66	10,35		—	13,94	7,55	1,25	—	—	Rheinweinfl. braun
11,42	61,09	9,02	1,32	0,11	12,75	0,32	1,33	—	—	Siemens Dresden grün
12,0 Fe + Mn	64,06	7,88		—	14,5	—	1,42	—	—	Gerresheim grün
13,97	63,91	7,05	—	—	14,52	—	—	0,55	—	Siemens
14,92	60,20	9,13		—	12,20	1,27	2,32	—	—	v. Wirges grün

Halbweißes Hohlglas.

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Bezeichnung
0,2	74,0	17,4	—	—	7,3	0,8	0,2	Rußland
0,5 + Fe_2O_3	75,1	13,6	2,6	0,2	7,2	—	—	Konservenglas
0,54 + Fe_2O_3	72,07	18,43	—	—	8,96	—	—	Rhein. Medizinglas
0,9	73,9	6,9	12,9	—	5,6	—	—	Rußland
1,11	69,99	17,96	—	—	9,90	0,65	0,39	Bierglas russisch
2,4	62,0	16,4	—	2,2	15,6	—	0,7	Gewöhnl. Geräteglas Sèvre
3,0	71,6	—	10,6	—	10,0	0,3	1,5	Gew. Geräteglas Sauvigny
4,5	62,5	—	10,5	—	16,2	1,2	2,5	Gew. Geräteglas S. Etienne

Weißhohlglas.

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	BaO	PbO	Mn_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	Herkunft
Spur	72,1	12,2	—	Sp.	15,7	—	—	—	—	—	St. Gobain
—	74,7	17,7	—	—	7,6	—	—	—	—	—	
+ Fe + Mn 0,6	78,4	13,9	—	—	7,1	—	—	—	—	—	Zwiesel Bayer Wald
+ Fe + Mn 0,71	74,37	3,42	12,48	—	9,02	—	—	—	—	—	Weinglas
1,0	76,0	16,0	—	—	7,0	—	—	—	—	—	Französisches (bestes)
+ Fe 1,55	57,3	7,6	—	—	—	32,65	—	—	—	0,9	
1,8	70,6	18,9	—	—	8,0	—	—	0,5	0,5	—	Röm. Urne Puzuoli
+ Fe 2,3	65,9	6,5	—	—	6,4	18,15	—	—	—	0,7	
2,52	74,26	14,06	—	—	8,60	—	—	0,18	0,38	—	Flasche Livland
+ Fe 2,9	57,0	12,1	—	—	—	27,3	—	—	—	0,7	
+ Fe 4,50	72,0	17,0	—	—	6,40	—	—	—	—	—	Französisches
+ Fe 6,5	71,6	—	11,0	—	12,3	—	—	—	—	—	Böhm. Becher
—	77,0	—	14,0	—	9,0	—	—	—	—	—	Kristall böhm.
1,23	74,58	—	17,90	0,14	5,57	—	0,34	—	—	—	Kronleuchter
9,6	69,4	—	11,8	—	9,2	—	—	—	—	—	Böhm. Kelch
+ Fe 1,7	58,0	—	10,8	—	—	29,2	—	—	—	0,2	

Halbkristallglas.

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	PbO	Herkunft
7,0	50,0	—	5,3	12,8	24,9	—	Verrerie de St. Juste sur Loire (Rive de Gier)
—	65,5	9,4	—	9,1	—	16,0	Schür
—	61,9	—	11,3	4,5	6,3	16,0	Mastricht

Kristallglas.

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	PbO	Herkunft
+ Fe + Mn 0,68	61,27	7,55	7,07	—	—	22,36	Englisch. Preßglas
—	56,1	0,6	12,1	0,06	—	31,2	Ehrenfeld
—	56,0	—	6,6	—	—	34,4	Vonêche Belgien
+ Fe 0,52	54,16	0,90	9,23	—	0,36	34,62	Choisy le Roy
+ Fe 2,0	51,4	—	9,4	—	—	37,4	Newcastle
—	50,2	—	11,2	—	—	38,1	Baccarat

Zilinder.

Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Sb_2O_3	PbO	As_2O_3	Fe_2O_3	
—	—	48,1	—	12,5	0,6	—	38,0	—	0,5	Franz. Lampenzylinder
+ Fe_2O_3 0,3	—	74,5	12,4	4,5	7,5	—	—	—	—	Böhmen
3,6	19,3	66,1	7,9	1,8	0,8	—	—	0,3	—	Österreich
—	24,5	65,6	6,0	—	—	3,5	—	0,4	—	Jena

Geräteglas.

Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	Sb_2O_3	As_2O_3	Mn_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3	Herkunft
—	—	76,22	19,51	—	—	4,27	—	—	—	—	—	—	Schlecht
+ Fe 0,3	—	78,8	10,1	3,6	—	7,2	—	—	—	—	—	—	Schweig & Comp.
0,4	—	76,8	6,4	6,2	—	10,0	—	—	—	0,2	—	—	Staß
0,41	—	71,92	14,20	—	0,28	6,86	5,96	—	—	—	0,05	0,35	Französisches
0,45	—	74,69	8,37	8,64	—	7,85	—	—	—	—	—	-	mittelgut
+ Fe 0,5	—	78,3	1,4	13,3	—	6,8	—	—	—	—	—	—	Böhm. von Kavalier
0,67	—	75,00	11,8	4,24	—	8,29	—	—	—	—	—	—	Gehlberg
4,06	—	70,35	10,66	6,85	0,36	7,1	—	—	—	0,16	—	0,04	England
6,00	—	61,78	12,13	—	4,00	16,05	—	—	—	—	—	—	gut
+ Fe 0,66	2,15	74,0	9,69	5,51	0,16	7,76	0,24	—	—	0,01	—	—	Wiener Normal
1,6	7,4	72,0	10,7	0,3	2,6	0,64	5,30	0,45	0,05	—	—	0,35	Macbeth Ewans
2,0	11,8	80,5	4,4	0,2	0,1	0,3	—	—	0,7	—	—	0,3	Pyrex
+ Fe 2,32	5,53	68,0	10,17	1,82	5,04	4,80	2,40	—	0,24	0,14	—	—	Greiner & Friedrichs Resistenzglas
+ Fe 3,78	6,23	65,04	12,72	0,08	1,44	1,75	8,88	—	—	0,04	—	—	W. T. Co. Nonsol
6,74	11,14	64,66	7,21	—	0,13	0,08	10,12	—	—	—	—	0,10	Jena

Röhrenglas.

Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	BaO	PbO	As_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Herkunft
0,1 + Fe_2O_3	—	74,13	—	18,9	—	7,2	—	—	—	—	—	—	Böhmisches
0,2 + Fe_2O_3	—	66,5	16,1	8,2	—	8,6	—	—	—	—	—	—	Schlechte Libelle
1,5	—	70,8	8,7	7,0	0,4	9,7	—	—	1,7	—	—	—	Gute Libelle
1,98	—	73,2	13,95	1,75	—	9,12	—	—	—	—	—	—	Resistenzglas Greiner & Friedr.
3,0	—	67,74	16,01	3,38	0,26	7,38	—	—	—	0,24	0,42	0,52	Thür. Glas mit Martinrodaer S.
—	—	50,00	15,0	—	—	—	20,0	15,0	—	—	—	—	für Thermometer
—	—	54,0	—	16,0	—	—	30,0	—	—	—	—	—	für Thermometer
— + Fe_2O_3	—	70,0	—	13,5	—	16,5	—	—	—	—	—	—	für Thermometer
1,4	—	71,0	12,0	0,6	0,4	14,4	—	—	—	—	—	—	für Thermometer „verre dure“
2,04 + Fe_2O_3	—	65,0	0,07	19,51	—	13,58	—	—	—	—	—	—	für Thermometer
2,1	—	68,7	5,9	7,3	—	15,7	—	—	—	—	—	—	für Thermometer Thüringen
5,0	—	69,0	15,0	10,5	—	—	—	—	—	—	—	—	Thermometergl. sehr schlecht
16,0	—	24,0	7,0	—	—	—	—	53,0	—	—	—	—	Thermometerglas
2,5	2,0	67,3	14,0	—	—	7,0	7,0	—	—	—	—	0,2	16 III
5,0	12,0	72,0	11,0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	59 III
0,40	—	79,82	13,28	—	—	6,50	—	—	—	—	—	—	Böhm. Verbrennungsglas
0,2	—	78,9	1,0	14,0	—	5,8	—	—	—	—	—	0,1	Wasserstandsglas
0,4 + Fe_2O_3	—	69,6	13,6	0,4	0,4	15,1	—	—	—	—	0,3	—	”
1,3 + Fe_2O_3	—	73,0	12,9	1,8	—	11,0	—	—	—	—	—	—	”
2,07	—	72,63	14,86	—	—	9,92	—	—	—	—	—	—	”
5,0	12,1	54,4	—	—	—	—	4,0	24,5	—	—	—	—	Jenaer alkalifreies Glas

Fensterglas.

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	SO_3	SO_4	Glüh-verl.	Herkunft
0,3	68,6	8,1	6,9	2,1	11,9	1,2	—	—	—	Pompeji
—	74,4	12,3	—	—	13,3	—	—	—	—	Mondglas
—	73,0	13,5	—	—	13,5	—	—	—	—	mittlere Zusammensetzung
+Fe 1,03	74,82	13,01	—	—	11,21	—	—	—	—	Charleroi
+Fe 1,23	72,25	13,02	—	—	13,40	—	—	0,12	—	Witten
+Fe 1,26	74,72	15,01	—	—	8,87	—	—	0,17	—	Schlesisches
+Fe 1,77	71,97	13,33	—	—	12,84	—	—	—	—	Stolberg 1871
1,82	69,65	15,22	—	—	13,31	—	—	—	—	Weiches
1,9	70,7	13,3	—	—	13,4	—	—	—	—	Engl. Birmingham 1857
2,10	62,06	—	26,86	0,12	8,40	—	—	—	—	Mangelhaft
+Fe 2,2	72,1	12,3	0,9	—	11,5	—	0,6	—	0,3	Rheinland
+Fe 2,42	72,3	16,89	—	—	8,34	—	—	—	—	Zwickau
2,98	71,03	10,76	—	0,15	15,62	—	—	—	—	bewährtes
3,10	66,47	5,61	18,79	—	5,60	—	—	—	—	sehr schlecht
7,60	68,0	10,10	—	—	14,3	—	—	—	—	hartes

Spiegelglas.

Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	Herkunft
—	72,5	8,7	11,6	—	7,2	—	Venetian
—	72,0	19,5	—	—	8,5	—	älteres
—	72,1	12,4	—	—	15,5	—	St. Gobain
0,5	72,1	12,2	—	—	14,8	—	Münsterbusch
+Fe 0,65	76,3	16,55	—	—	6,50	—	Englisches
0,88	74,21	16,45	4,20	0,65	3,95	—	Mangelhaft
1,01	70,58	11,77	—	0,80	16,07	—	Bewährtes
$+Fe_2O_3$ 1,53	72,22	10,80	—	—	15,45	—	deutsches
$+Fe_2O_3$ 2,03	71,50	13,05	—	—	13,29	—	St. Gobain
2,25	67,80	9,48	3,60	0,35	16,0	0,52	Weißes französisches
2,57	62,78	12,46	16,44	0,23	5,51	—	Mangelhaft
$+Fe_2O_3$ 2,7	78,7	12,5	—	—	6,1	—	England
$+Fe_2O_3$ 2,8	75,9	17,5	—	—	3,8	—	St. Gobain
3,6	77,61	12,36	1,72	—	4,85	—	Englisches

Optische Gläser.

Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	BaO	PbO	As_2O_3	MnO	P_2O_5	Bezeichnung
—	—	75,2	15,4	—	—	9,4	—	—	—	—	—	—	Kron von Bontemps
0,4	—	69,9	3,0	16,0	—	10,7	—	—	—	—	—	—	Hart Crown
—	1,5	69,7	5,0	15,0	—	8,5	—	—	—	0,2	0,1	—	Englisch Crown
—	2,5	69,0	4,0	16,0	—	8,0	—	—	—	0,4	0,1	—	Silikatkron
—	1,0	66,0	8,0	14,0	—	7,0	3,0	—	—	0,3	0,1	—	Feils Kron
—	4,5	40,9	—	4,0	—	—	12,0	38,2	—	0,3	0,1	—	Schweres Barytkron
6,0	12,0	33,0	—	—	—	—	—	48,0	—	—	1,0	—	Schweres Barytkron
8,0	3,0	—	—	—	—	—	—	28,0	—	1,5	—	59,5	Mittleres Phosphatkron
10,0	3,0	—	—	12,0	4,0	—	—	—	—	0,5	—	70,5	Leichtes Phosphatkron
$+Fe_2O_3$ 1,8	—	42,5	—	11,7	—	0,5	—	—	43,5	Sp.	—	—	Flint Guinand
—	—	45,0	0,5	8,0	—	—	—	—	46,2	0,2	0,1	—	Flint gewöhnliches
—	—	20,0	—	—	—	—	—	—	80,0	—	—	—	Schwerstes Sil. Flint
—	—	60,0	4,5	7,9	—	—	—	—	27,3	0,2	0,1	—	Extra leichtes Flint
—	—	52,92	1,39	8,06	—	—	—	—	37,27	0,25	0,11	—	Engl. Leichtflint
7,0	31,0	32,7	1,0	3,0	—	—	—	—	25,0	0,3	—	—	Leichtes Borosilikatflint
12,0	56,0	—	—	—	—	—	—	—	32,0	—	—	—	Boratflint
$+Fe_2O_3$ 1,0	—	38,1	—	7,9	—	—	—	—	53,0	Sp.	—	—	Strass f. künstl. Edelsteine

Getrübte Gläser.

Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	ZnO	PbO	MnO_2	Fe_2O_3	F	P_2O_5	Na_3AlF_6	
7,86	—	63,84	10,51	—	0,25	1,86	6,99	—	1,12	1,50	8,05	—	—	Milchglas
—	1,8	63,3	—	9,8	—	—	—	8,7	—	—	—	—	16,4	Kryolithglas
—	—	79,51	—	16,87	—	2,79	—	—	—	—	—	1,06	—	Alabasterglas Stein
3,2	—	82,3	5,6	5,7	—	3,3	—	—	—	—	—	—	—	Alabasterglas Stolba

H. Thiene.

Wirtschaftliches: Die Haupterzeugungsländer für Glas, die einen großen Teil des Weltbedarfs deckten, waren vor dem Kriege Deutschland, Österreich-Ungarn (Böhmen), Belgien und Frankreich.

A. Produktionsstatistik aus der neueren Zeit ist für diese Länder fast gar nicht vorhanden.

I. Für Deutschland gibt es eine solche nur aus dem Jahre 1895, die aber heute infolge der modernen Entwicklung der Glasindustrie nur noch historisches Interesse beanspruchen darf. Die Gewerbezählung für 1895 und 1907 bietet folgende Angaben über die Glasfabriken Deutschlands:

	Hauptbetriebe 1895	Hauptbetriebe 1907	Berufstätige Personen 1895	Berufstätige Personen 1907	Selbständige 1895	Selbständige 1907	Angestellte und Arbeiter 1895	Angestellte und Arbeiter 1907
Glashütten	371	3461	40 938	88 564	558	835	34 434	87 729
Glasveredlung	837		6 384		1312		9 499	
Glasbläserei a. d. Lampe	788		2 284		—		—	
Spiegelglas- u. Spiegelfabriken	376		8 502		395		6 190	
Spielwaren aus Glas	556	487	1 307	1 094	—	191	—	853

Die Unfallversicherungsstatistik der Berufsgenossenschaft für die Glasindustrie weist für 1907 960 Betriebe mit 85392 Beamten und Arbeitern und einer Lohnsumme von 80 Mill. M. auf, für 1911 1031 Betriebe mit 87848 Angestellten und Arbeitern und 88 Mill. M. Löhnen.

II. Österreich zählte 1902 147 Hohl- und Tafelglasfabriken mit 18264 berufstätigen Personen, darunter 57 Großbetriebe mit 14286 Personen, 77 Spiegelglasraffinerien mit 1050 Personen, darunter 3 Großbetriebe mit 394 Personen, ferner u. a. 567 Glasschleifereien mit 4811 Personen, unter letzteren 35 mittlere Unternehmungen (mit 21—100 Personen), auf die 1316 Personen entfallen und 9 Großbetriebe mit 1378 Personen. Der Wert der österreichischen Glaserzeugung wurde für 1903 auf 85 Mill. M. geschätzt. Die österreichische Unfallversicherungsstatistik weist für 1911 991 Glasfabrikbetriebe aus, mit 1089 Betriebsbeamten, 34210 männlichen und 7908 weiblichen Arbeitern und einer Lohnsumme von über 33 Mill. M., davon entfielen auf Böhmen 854 Betriebe mit 725 Betriebsbeamten, 23779 männlichen und 5531 weiblichen Arbeitern sowie einer Lohnsumme von 23 Mill. Kr. Die böhmische Erzeugung wurde früher zu 80—90% innerhalb Österreichs abgesetzt, so daß höchstens 20% zur Ausfuhr gelangten. Da der Tschechoslowakische Staat bei weitem nicht die böhmische Erzeugung verbrauchen kann, muß er darauf bedacht sein, für den größten Teil Absatz im Ausland zu suchen.

III. Belgien hatte 1900 52 Glashütten im Betrieb, 3 außer Betrieb, mit 93 betriebenen und 44 außer Betrieb befindlichen Schmelzöfen. Die Arbeiterzahl betrug 22780, der Wert der Erzeugung 52,7 Mill. M.

IV. Vereinigte Staaten von Amerika.

	1910	1900
Zahl der Fabriken	363	355
Kapital in Mill. M.	543	258
Arbeiter	68 911	52 818
Löhne in Mill. M.	165	114
Materialkosten in Mill. M.	135	70
Wert der Erzeugung in Mill. M.	387	237

Die Erzeugung verteilt sich folgendermaßen auf die hauptsächlichsten Glasarten:

	1910	1900
Fensterglas 50 Fuß-Kisten	6,9 Mill.	4,3 Mill.
Wert in Mill. M.	49,3	45,7
Tafelglas ges. Guß qm	8347	3229
Tafelglas roh verk. qm	19	58
Tafelglas poliert qm	4400	1569
Gepreßtes und geblas. Glas, einschl. Flaschen und Krüge, Wert in Mill. M.	276	166

V. Canadas Glaserzeugung erreichte 1910 einen Wert von 9,5 Mill. M. Sie verteilte sich auf 9 Anlagen, in denen 1942 Arbeiter beschäftigt und 10,6 Mill. M. investiert waren.

VI. In Rußlands Glasindustrie waren 36000 Arbeiter beschäftigt und der Wert seiner Glaserzeugung wird auf mehr als 40 Mill. M. geschätzt.

VII. Schweden hatte 1911 71 Glasfabriken mit 5194 Arbeitern und einer Erzeugung im Werte von 12 Mill. M. Erzeugt wurden: 65,8 Mill. Stück Flaschen usw., 8,1 Mill. kg Fenster- und Spiegelglas, andere Glaswaren im Werte von 5 Mill. M.

B. Handelsstatistik.

I. Deutschland:

	Einfuhr 1913 Mengen in t	Einfuhr 1913 Wert in 1000 M.	Einfuhr 1912 Mengen in t	Einfuhr 1912 Wert in 1000 M.
Glas u. Glaswaren insgesamt	16 621	17 820	20 053	19 752
darunter:				
Glasmasse usw.	218	327	279	419
Stangen und Röhren	469	328	359	251
Hohlglas	3 975	2 806	4 289	2 984
Spiegel- und Tafelglas	7 474	2 722	9 655	3 183
Optische und Uhrgläser	236	3 567	264	3 887
Künstliche Augen u. a.	176	264	204	306

	Ausfuhr 1913 Mengen in t	Ausfuhr 1913 Wert in 1000 M.	Ausfuhr 1912 Mengen in t	Ausfuhr 1912 Wert in 1000 M.
Glas u. Glaswaren insgesamt	245 805	146 024	213 500	119 515
darunter:				
Glasmasse usw.	2 350	2 112	2 390	1 846
Stangen und Röhren	491	447	485	457
Hohlglas	180 963	62 933	160 117	53 456
Spiegel- und Tafelglas	34 305	19 181	24 359	13 053
Optische und Uhrgläser	1 877	34 107	1 730	26 071
Künstliche Augen u. a.	4 432	7 559	3 515	6 258
Thermometer	358	3 088	320	2 477
Apparate und Instrumente aus Glas	1 532	6 710	1 370	5 865

II. Belgiens Glasausfuhr 1913 (1912) in Tonnen: Spiegelglas, roh 135565 (151733), davon nach Japan 30668 (19251), England 27236 (12379), Frankreich 25013 (—), Deutschland 17 (90759); Spiegelglas, poliert 3840285 (3945414), davon nach England 1524730 (1370493), Deutschland 65528 (95474); Spiegelglas, belegt 80957 (50643) davon nach Holland 28867 (27665), Ägypten 11366 (2195). — Fensterglas, gewöhnliches 20554096 (21726510), davon nach England 4724160 (5375715), Japan 2088967 (2904807), Holland 1645227 (1633465), Canada 1563359 (1887324), China 1327688 (853754), Deutschland 391848 (482914); Fensterglas, matt, Kathedralglas 138480 (154920), davon nach Holland 100835 (130417); Fensterglas, farbig und bemalt 23643 (12711), davon nach England 10142 (3000). Der Wert des im Jahre 1910 (1909) aus Belgien ausgeführten Spiegelglases belief sich auf 20,3 (18,4) Mill. M., der des gewöhnlichen Fensterglases auf 30,7 (26,8) Mill. M.

III. Frankreich. Einfuhr von Glas 1910 (1909) 22,9 (20,4) Mill. M., Ausfuhr 35,8 (36,2) Mill. M.

IV. Vereinigte Staaten von Amerika:

Einfuhr	1919	1918	1917	1913
Flaschen, Phiolen, Ballons, leer oder gefüllt in t	1029	?	?	?
Wert in 1000 M.	487	481	2541	3 981
Flaschen, Karaffen, geschliffen oder verziert, 1000 Stück	4017	?	?	?
Wert in 1000 M.	1853	938	1155	4 948
Optische Instrumente, einschl. Linsen und Brillen, Wert in 1000 M.	1428	632	506	3 237
Tafel- und Spiegelglas und Zylinder-, Kron- und gewöhnliches Fensterglas, unpoliert, in t	469	197	474	10 485
Wert in 1000 M.	579	227	596	4 496
Spiegelglas, geschliffen, unbelegt qm	388	25	326	204 116
Wert in 1000 M.	12,8	0,9	25,2	2 146
Platten oder Scheiben, roh geschnitten für optische Zwecke, in t	255	?	?	?
Wert in 1000 M.	1725	1435	940	2 291
Alle anderen Glassorten, Wert in 1000 M.	2573	1963	2371	9 026
Glaseinfuhr insgesamt, Wert in 1000 M.	8659	5676	8136	30 126

Ausfuhr	1919	1918	1917	1913
Flaschen, Ballons und Krüge, Wert in 1000 M	22 191	11 681	10 680	3 449
Chemisches Apparateglas, Wert in 1000 M.	844	754	274[1])	—
Gewöhnliches Fensterglas usw., 1000 Kisten 50 Qu.-Fuß	966	683	728	?
Wert in 1000 M.	27 269	16 013	12 132	1 632
Geschnittene oder verzierte Glaswaren, Wert in 1000 M.	1 130	586	403[1])	—
Spiegelglas, unbelegt, qm	679 851	559 452	552 079	7 220
Wert in 1000 M.	17 730	13 254	9 954	148
Alle anderen Glaswaren, Wert in 1000 M.	34 982	22 686	20 771	12 129
Glasausfuhr insgesamt, Wert in 1000 M.	104 146	64 974	54 215	17 358

Aus vorstehenden Zahlen erkennen wir den fördernden Einfluß, den die durch den Krieg geschaffene Lage auf die Glasindustrie der Vereinigten Staaten ausgeübt hat. Die Einfuhr ging zurück, während die Ausfuhr bedeutend anstieg.

Die gleiche Erscheinung finden wir auch bei

V. Andere Länder. Englands Glasindustrie nahm einen starken Aufschwung, der besonders aus der Notwendigkeit, sich in chemischen und optischen Glaswaren Ersatz für die zuvor ausschließlich aus Deutschland bezogenen Erzeugnisse zu beschaffen, erwuchs. Freilich sind die Erfolge hier wie auf anderen Gebieten nicht annähernd so groß wie die der Vereinigten Staaten. Daher lassen auch die englischen Außenhandelsziffern von einem Erstarken der Glasindustrie noch nichts erkennen. Bei Japan ist dies dagegen der Fall. Auch dieses ließ sich während des Krieges die Förderung seiner Glasindustrie angelegen sein mit dem Erfolg, daß seine Glasausfuhr 1919 den Wert von beinahe 36 Mill. M. erreichte, während Japan früher fast völlig auf die Einfuhr angewiesen war.

F. Scharf.

Literatur.

A. Allgemeines.

a) Benrath, Die Glasfabrikation, Braunschweig 1875.
b) Dralle, Die Glasfabrikation I, II, München-Berlin 1911.
c) Hovestadt, Jenaer Glas und seine Verwendung in Wissenschaft und Technik, Jena 1900.
d) Schaller, Artikel Glas im Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg, Bd. II, S. 373—394, Leipzig 1909.
e) Schaller, Artikel Glas im Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie von Neumann, Leipzig 1912.

f) Zschimmer, Artikel Glas im Handwörterbuch der Naturwissenschaften 5. Bd. S. 44 bis 51, Jena 1913.

g) Ders., Artikel Glas im Handbuch der Mineralchemie von Doelter, 1. Bd. S. 855 bis 918, Dresden-Leipzig 1912.

h) Glinzer, Über die Arbeiten des glastechnischen Laboratoriums in Jena, Z. angew. Ch. **1894**, Heft 24, S. 743; Chem. Zentralblatt 1895, **I**, S. 304.

i) M. Henrivaux, Le verre et le cristal, Paris 1897.

k) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1905.

l) Dietz, Artikel Glas, Ullmann-Enzyklopädie der technischen Chemie.

m) Artikel Glas, Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Ch. **2**, 1 886 (1886).

n) Naß, Artikel Glas, Dammer, Handb. d. anorg. Ch. **4**, 694 (1903).

o) Groschuff, Gefäße für den allgemeinen chemischen Gebrauch. Stähler, Handb. der Arbeitsmethoden in der anorg. Ch. **1**, 84 (1900).

p) Knapp, Lehrb. d. chem. Technologie II, 1, Braunschweig 1871.

q) Zschimmer, Die Glasindustrie in Jena, Jena 1909.

r) Förster: Über die neueren Fortschritte in der Herstellung von Gläsern zu wissenschaftlichen Zwecken. Antrittsvorlesung an der Technisch. Hochschule zu Dresden 1895. Civilingenieur 41, Heft 5.

B. Besondere Hinweise.

1. J. W. Cobb, J. Soc. Chem. Ind. **29**, 69, 250, 335, 399, 608, 709 (1909).
2. G. Stein, Über die Darstellung einiger Silikate, Z. anorg. Ch. **55**, 159—174 (1907).
3. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 50.
4. Thiene, Temperatur und Zustand des Erdinnern, Jena 1907, S. 74.
5. Dölter, Physikalisch-chemische Mineralogie, Leipzig 1905, S. 151.
6. A. Winkelmann u. O. Schott, Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Ann. Phys. N. F. **51**, 730—746 (1894).
7. W. Tillotson, Density of Silicate mixtures (glasses), J. Soc. Chem. Ind. **1912**, 28.
8. K. Arndt, Handbuch der physikalisch chemischen Technik, Stuttgart 1915.
9. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 12. Aufl., Leipzig 1914.
10. Schott & Gen. Jena, Jenaer Glas für die Optik, Liste 1104, Jena 1913.
11. M. Mayer u. B. Havas, Ausdehnungskoeffizient der Emails und chemische Zusammensetzung, Sprechsaal **44**, 188, 207, 220 (1911).
12. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., Braunschweig 1906.
13. O. Schott, Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas. Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes, Berlin 1892.
14. M. Thiesen, K. Scheel, L. Sell, Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von festen und tropfbar flüssigen Körpern. Wissensch. Abhandlungen der Physik Techn. Reichsanstalt Bd. II, **1895**, 75; Z. f. Instr.-Kde. **1896**, 16, S. 49.
15. M. Thiesen, K. Scheel, Über die Ausdehnungskoeffizienten einiger Glassorten, Z. f. Instrum.-Kunde **1892**, 293—296.
16. E. Reimerdes, Untersuchungen über die Ausdehnung des Quarzes durch die Wärme, Dissert. Jena 1896.
17. Scheel, Untersuchungen über die Wärmeausdehnung fester Körper, Wissenschaftl. Abhandl. der Phys. Techn. R. A. **IV**, 35 (1904).
18. Holborn u. Grüneisen, Über die Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur, Ann. d. Phys. 4. Folge, **6**, 136 bis 145 (1901); Zentrbl. **1901 II**, 675.
19. Henning, Über die Ausdehnung fester Körper bei tiefer Temperatur, Ann. d. Phys. 4. Folge, **22**, 631—639 (1907).
20. Auffenberg, Über die Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur beim Quarz und einigen Gläsern mit anomal sich änderndem Elastizitätsmodul, Dissert. Jena 1905.
21. J. Wolf, Ein Beitrag zur Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern, Sprechs. **44**, 627 (1911).
22. Zschimmer, Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der optischen Gläser, Arch. f. die physik. Chem. des Glases u. der keram. Massen **I**, 29 (1912).
23. Bottomley u. Evans, Measurement of the Expansibility of a hard Jena Glass, Phil. Mag. **6**. Sr. **1**, 125 (1901), nach Deutsch. Mech. Ztg. **1902**, 147.
24. O. Paalhorn, Über die Wärmeleitung verschieden zusammengesetzter Gläser, Dissert. Jena 1894.
25. M. Focke, Über die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung, Wiedem. Ann. **67**, 132 (1899).
26. A. Eucken, Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle, Ann. d. Phys. 4. F. **34**, 185 (1911).
27. J. Krüger, Über den Einfluß der Temperatur auf die Wärmeleitung von Gläsern, Dissert. Jena 1901.
28. A. Winkelmann, Über die spezifischen Wärmen verschieden zusammengesetzter Gläser, Ann. d. Phys. N. F. **49**, 401 (1893).
29. W. P. White, Specific heats of silikates and platinum, Am. J. of science 4. Ser., **28**, 334 (1909), II. Sill. J. **47**, 1 (1919), J. Chem. Soc. (2) **116**, 133 (1919).
30. A. Winkelmann u. O. Schott, Einige Beobachtungen mit einem neuen Geräteglas, Z. f. Instrum.-Kunde **1894**, I; Z. f. anal. Chem. **1895**, S. 591.
31. Jenaer Glas für Laboratorien, Liste 896.
32. Schott u. Herschkowitsch, Über Wasserstandsröhren und deren Schutzgläser, Z. d. Vereins deutsch. Ing. **45**, 339 (1901).
33. H. Thiene, Durobax, ein neues Jenaer Wasserstandsglas, Deutsche Mechaniker Ztg. **1912**, 165.

34. Müller, Versuche mit den neuen Jenaer Gasglühlichtzylindern, Schillings J. f. Gasbel. u. Wasserversorg., München 1895.
35. R. Schaller, Über das Verhalten von Gasglühlichtzylindern auf der Flamme, Schillings Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung **61**, 317 (1913).
36. Bekanntmachung über die Beglaubigung von Beleuchtungsgläsern, Z. d. Deutsch. Ges. f. Mech. u. Opt. **1917**, 57.
37. Zschimmer, Glasschmelzen u. Schmelzbarkeit des Glases, Zentralz. f. Optik u. Mechanik **38**, Heft 10 (1917).
38. Grenet, Fusibilité des verres, Bull. de la Soc. d'encouragement pour l'industrie nationale **1898**, 1507.
39. v. Vesely, Über die Viskosität des Glases, Sprechsaal **1911**, 441, 456.
40. Arndt, Zähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen, Z. f. Elektrochemie **13**, 578. **1907**.
41. Dölter u. Sirk, Über die Messung von Absolutwerten der Viskosität von Silikatschmelzen, Sitzber. d. K. Akad. d. Wissenschaften in Wien **1911**, 120; I, 659.
42. G. Tammann, Über die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten, Z. f. physik. Ch. **28**, 17 (1899). Ders., Kristallisieren u. Schmelzen, Leipzig 1903, S. 160, **I**, 659.
43. E. Greiner, Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung. Dissert. Jena 1907.
44. Beck, Über ein Verfahren zur Ermittlung der Erweichungspunkte von Silikatgläsern, Chem. Ztg. **1911**, 613. Erweichungspunkte von Bleisilikaten, Sprechs. **1911**, 465.
45. Schott, Studium einiger physikalischen Eigenschaften von Gläsern und über ein neues wertvolles Glas für die Thermometrie, Z. f. Instrum.-Kunde **11**, 330 (1891); Z. f. anal. Chem. **1892**, S. 419.
46. Mellor, Latimer, Holdroft, The softening temperatures of lead silica glasses, Trans of the Engl. ceramic Soc. **IX**, 126 1909/10; Sprechsaal **1911**, 427.
47. Zschimmer, Einfluß der Temperatur u. Zeit auf die Doppelbrechung ungleichförmig gespannter Gläser, Arch. für physik. Chem. des Glases u. der keram. Massen **I**, 5, 9, 25 (1912).
48. Ders., Der „Kohäsionspunkt" eine neue Konstante des Glases, Silik. Zeitschr. **II**, 129 (1914.)
49. Ders., Zur Erkennung des Schmelzens der Gläser, Die Naturwissenschaften **44**, 961 (1914).
50. Zschimmer u. Schulz, Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Härtungstemperatur verschieden zusammengesetzter Gläser, Silikatzeitschr. **II**, 45, 76 (1914).
51. H. Schulz, Über die Doppelbrechung gekühlter Gläser u. eine Methode zur Messung derselben, Physik. Z. **XIII**, 1017 (1912).
52. Winkelmann u. Schott, Über die Elastizität und über die Zug- und Druckfestigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Ann. d. Phys. u. Chem. **N. F. 51**, 697 (1894).
53. Winkelmann, Über die Elastizitätskoeffizienten verschieden zusammengesetzter Gläser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, Ann. d. Phys. u. Chemie N. F. **61**, 105 (1897).
54. Straubel, Über die Elastizitätszahlen u. Elastizitätsmodulen des Glases, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. **68**, 369 (1899).
55. Wandersleb, Über die anomale Änderung des longitudinalen Elastizitätsmoduls einiger Gläser mit der Temperatur und die Überführung des nach Erhitzen sich ergebenden Akkomodationszustandes in einen elastischen Normalzustand mittels gewisser Schwingungen, Dissert. Jena 1901.
56. G. Weidmann, Über den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases, Dissert., Jena 1886.
57. F. Auerbach, Absolute Härtemessung, Nachrichten der Ges. d. Wissenschaft zu Göttingen **1890**, 518; Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. **43**, 61 (1891).
58. F. Auerbach, Über die Härte- und Elastizitätsverhältnisse des Glases, Ann. d. Phys. u. Chemie N. F. **53**, 1000 (1894).
59. J. Schneider, Die Kugelfallprobe, Dissert., Berlin 1910.
60. A. Föppel, Die Sprödigkeit von Glas, Sitzungsber. d. math. phys. Klasse d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. München **1911**, 505; Ref. Sprechs. **1912**, 308.
61. Quinke, Über Diffusion und die Frage, ob Glas für Gase undurchdringlich ist, Ann. d. Phys. **160**, 118 (1877); Z. anal. Ch. **1879**, 87.
62. Zenghelis, Zur Frage der Erhaltung des Gewichtes, Z. phys. Ch. **65**, 341 (1909), Z. anal. Ch. **42**, 700 (1909), Chem. Ztg. Rep. **1909**, 105.
63. Stock u. Heynemann, Über die Durchlässigkeit des Glases für Gase, Bemerkungen zu einer Arbeit des Herrn Zenghelis-Athen. Berichte **42**, 1800 (1909); Z. anal. Ch. **1909**, 700; Chem. Ztg. Rep. **1909**, 377.
64. Tollens, Über die behauptete Durchlässigkeit des Glases für Joddampf. Berichte **42**, 2013 (1909); Z. anal. Ch. **1909**, 700; Chem. Ztg. Rep. **1909**, 377.
65. Landolt, Über die Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe, Z. phys. Ch. **68**, 169 (1910); Z. anal. Ch. **1910**, 211, Chem. Ztg. Rep. **1910**, 41.
66. Zenghelis, Zur Frage der Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe, Z. phys. Ch. **72**, 425 (1910), Z. anal. Ch. **1911**, 276, Chem. Ztg. Rep. **1910**, 345.
67. M. Guichard, Sur les gaz dégagés des parois des tubes de verre, Compt. rend. **152**, 876 (1911), Chem. Ztg. **1909**, 444, Deutsche Mech. Ztg. **1911**, 96; Zentrbl. **82**, 1659, **1911**.
68. Berndt, Druckfestigkeit von Glas und Quarz, Z. d. D. Gesellsch. f. Mech. u. Opt. **1918**, 114; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **19**, 314 (1917), Fortschritte d. Phys. **I**, 76 (1917), D. G. H. **15**, 5 (1920).
69. F. Baumeister, Über den Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit von Gläsern, Dissert. Rostock 1912, Fortschr. d. Phys. **I**, 399 (1912).

70. Beetz, Über die Leitungsfähigkeit für Elektrizität, welche Isolatoren durch Temperaturerhöhung annehmen, Ann. d. Phys. **92**, 452 (1854).
71. Buff, Über die elektrische Leitfähigkeit des erhitzten Glases, Ann. d. Chem. u. Pharmac. **90**, 257 (1854).
72. Beetz, Über die Leitungsfähigkeit des Glases für Elektrizität u. Wärme, Ann. d. Phys. 1874, Jubelband S. 23.
73. Th. Gray, On the variation of the electrical resistance of glass with temperature, density and chemical composition, Proc. of the Roy. Soc. of London **34**, 199 (1882/83), Beibl. zu den Annalen d. Phys. u. Chem. **VI**, 500 (1882), **VII**, 302 (1883).
74. Th. Gray, A. Gray u. Dobbie, On the relation between the electrical qualities and the chemical composition of glass and allied substances, Proc. of the Roy. Soc. of London **36**, 488 (1883/84).
75. A. Gray u. Dobbie, On the connection between the electrical properties and the chemical composition of different kinds of glass, Proc. of the Roy. Soc. of London **63**, 38 (1893), Zentrbl. **1898 I**, 979.
76. A. Denizot, Über das elektrische Leitungsvermögen des Glases, Dissert. Berlin 1897.
77. E. Bollé, Zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Glas u. Bergkristall, Dissert., Berlin 1900.
78. N. Schiller, Einige experimentelle Untersuchungen über elektrische Schwingungen, Ann. d. Phys. u. Chem. **2**, 535 (1874).
79. Warburg, Über die Elektrolyse des festen Glases, Annal. d. Phys. **21**, 622 (1884), Berichte **17**, 193 (1884).
80. Tegetmeier, Über die elektrolytische Leitung des Glases und des Bergkristalls, Ann. d. Phys. **41**, 18 (1890).
81. Kopfermann, Über die Elektrolyse des Glases, Dissert. Münster 1908.
82. Heydweiller u. Kopfermann, Zur Kenntnis der Glaselektrolyse, Ann. d. Phys. IV. F. **32**, 739 (1910), Sprechs. **42**, 403, 416 (1909), Zentrlbl. **1910 II**, 536.
83. Le Blanc u. Kerschbaum, Elektrizitätsleitung durch Glas, Z. f. physik. Chem. **72**, 468 (1910), Arch. f. phys. Chem. des Glases u. der keram. Massen **I**, 21 (1912), Chem. Ztg. Ref. **1910**, 411.
84. G. Schulze, Die Bildung schlecht leitender Schichten bei der Elektrolyse des Glases, Ann. d. Phys. **37**, 435 (1912), Fortschritte d. Phys. **I**, 382 (1912).
85. R. Ambronn, Über die elektrische Leitfähigkeit von Glas u. Bergkristall, Dissert., Göttingen 1913; Physik. Zeitschr. **14**, 112 (1913); Fortschr. d. Phys. **I**, 357 (1913).
86. Ders., Über die elektrische Leitfähigkeit von Natron-, Kalk-Silikatgläsern, Ann. d. Phys. **58**, 139 (1919), Zentrlbl. **1920**, 175; DGH. **1921**, 76.
87. B. Walter, Ein Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit hochisolierender Substanzen, Elektrotechn. Zeitschr. **1903**, Heft 39.
88. F. Kohlrausch, Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. (1893); Z. anal. Ch. **1885**, 591.
89. A. Winkelmann, Die Bestim Dielektrizitätskonstanten mit Telephons, Ann. d. Phys. u. C 161 (1889).
90. R. Jaeger, Die Dielektrizitäts fester Körper bei verschiedenen längen, Dissert., Berlin 1917, Ann 4. F. **53**, 409 (1917).
91. H. Starke, Über eine Method stimmung der Dielektrizitätsk fester Körper, Dissert., Berlin 1 d. Phys. **60**, 629 (1897); **61**, 8
92. F. Löwe, Experimentaluntersuc elektrische Dispersion einiger o Säuren, Estr. u. von 10 Glassor d. Phys. **66**, 390, 582 (1898).
93. M. Pirani, Über Dielektrizität ten fester Körper, Dissert., Berl
94. H. Rubens, Über Reflexions und Dielektrizitätskonstante eini pher Körper, Sitzber. d. Kgl. pre d. Wissenschaften, Math. phys 1280 (1916).
95. H. Rubens, Über die Brech nenten einiger fester Körper f Hertzsche Wellen, Berl. Sitzber (1917).
96. H. du Bois, Ringelektromagne zeugung intensiver Felder, Ann. **51**, 537 (1894).
97. Rutherford, Radioaktive S und ihre Strahlungen, II. Bd. d. H Radiologie von Marx, Leipzig 19 bis 263.
98. Winkelmann u. Straubel, Ü Eigenschaften der Röntgenschen len; und Nachtrag dazu Jenaer Z. wissenschaft 1896 XXX. N. F.
99. Dieselben, Über einige Eige der Röntgenschen X-Strahlen, Phys. **59**, 324 (1896).
100. O. Schott, Leicht durchläss für Röntgenstrahlen und Ein von Platindraht in solches. Mech.-Ztg. **1899**, Heft 13.
101. E. Wiedemann, Über Kath Photolumineszenz von Gläsern, Phys. **38**, 488 (1889).
102. Gehrke u. Reichenheim, Fluoreszenzfarben des Glases Wirkung von Kathodenstrahlen, Deutsch. Physik. Gesellsch. **IX**, 5
103. Wiedemann u. Schmidt, mineszenz, Ann. d. Phys. **54**, 6
104. Dieselben, Über Lumines festen Körpern und festen Lösun d. Phys. **56**, 201 (1895).
105. Reichenheim, Über die Erze Fluoreszenz durch Kathodenstra richte der Deutsch-Physik. Gesel 45.
106. M. Faraday, On the manu glass for optical purposes, Phil. II, 1 (1830), deutsch: Über die eines Glases zu optischem Gebrau d. Phys. **18**, 515 (1830).
107. G. Schulze, Versuche über sion von Silber in Glas, Ann.

40, 335 (1913), Fortschritte d. Phys. I, 294 (1913).
108. A. Kundt, Über eine neue Art akustischer Staubfiguren und über die Anwendung derselben zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern und Gasen, Ann. d. Phys. **127**, 497 (1866).
109. M. Stefan, Anwendung der Schwingungen zusammengesetzter Stäbe zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, Wiener math. naturw. Sitzber. **57 II**, 697 (1868).
110. E. Warburg, Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in weichen Körpern, Ann. d. Phys. **136**, 285 (1869).
111. Weber, Über das Beschlagen und Blindwerden des Glases und über die Methode zur Vorherbestimmung dieser Erscheinung, Dingl. Journ. **171**, 129—137 (1864).
112. Fresenius, Quantitative Analyse II. Bd. 6. Aufl. 1877/87 S. 797.
113. Emmerling, Über die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- u. Porzellangefäße, Ann. d. Chem. u. Pharmac. **150**, 257 (1869); Z. anal. Ch. **8**, 434 (1869).
114. Bunsen, Über kapillare Gasabsorption, Ann. d. Phys. **24**, 321 (1885); Berichte **18**, Ref. 249 (1885).
115. Warburg u. Ihmori, Über das Gewicht u. die Ursache der Wasserhaut bei Glas und anderen Körpern, Ann. d. Phys. **27**, 481 (1886); Berichte **19**, 279 (1886).
116. Bunsen, Zersetzung des Glases durch Kohlensäure enthaltende kapillare Wasserschichten, Ann. d. Phys. **29**, 161 (1886); Berichte **19**, 729 (1886).
117. Weber, Über den Einfluß des Glases auf die Empfindlichkeit der Libellen, Sprechsaal **21**, 34 (1888).
118. Ders., Ursachen der Fehler an Libellen, Sprechsaal **21**, 471 (1888).
119. Ders., Über Libellen, Berichte d. D. Ch. Gesellsch. **21**, 3448 (1888).
120. Mylius, Über die Störungen der Libellen, Z. f. Instrum.-Kunde **8**, 267 (1888), Chem. Ztg. **12**, Rep. 245 (1888).
121. Ders., Über die Prüfung des Glases durch Farbreaktionen, Berichte **22**, 310 (1889); Z. anal. Ch. **1891**, 247.
121a. Ders., Die Prüfung der Oberfläche des Glases durch Farbreaktion. Z. f. Instrum.-Kunde **9**, 50 (1889).
122. Mylius u. Förster, Über die Löslichkeit der Kali- und Natrongläser in Wasser, Z. f. Instrum.-Kunde **9**, 117 (1889); Z. anal. Ch. **30**, 317 (1891).
123. Dieselben, Über die Löslichkeit von Glas in Wasser, Berichte **22**, 1092 (1889).
124. Schott, Über das Eindringen von Wasser in die Glasoberfläche, Z. f. Instrum.-Kunde **9**, 86 (1889); Z. anal. Ch. **30**, 317 (1891); Beibl. Ann. d. Phys. **14**, 167 (1890).
125. Pfeiffer, Über den Angriff von Glas durch Wasser u. eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben, Ann. d. Phys. **44**, 239 (1891).
126. Kohlrausch, Über die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser, Ann. d. Phys. **44**, 577 (1891); Z. anal. Ch. **31**, 421 (1892); Berichte **24**, 3560 (1891); Z. angew. Ch. **1892**, 85.
127. Mylius u. Förster, Über die Beurteilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser; Z. f. Instrum.-Kunde **XI**, 311 (1891); Berichte **24**, Ref. 863 (1891); Z. angew. Ch. **1892**, 83.
128. Dieselben, Über die Bestimmung kleiner Mengen von Alkali u. die Erkennung der Neutralität des Wassers; Ber. chem. Ges. **24**, 1482 (1891); Z. angew. Ch. **1891**, 463.
129. Dieselben, Über die Beurteilung von Glasgefäßen zu chemischem Gebrauche. Die Einwirkung von Wasser auf Glas; Z. anal. Ch. **31**, 241 (1892); Berichte 25. Ref. 872 (1892).
130. Weber u. Sauer, Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases. Berichte **25**, 70, 1814 (1892); Z. anal. Ch. **31**, 425 (1892).
131. Förster, Über das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen von Alkalien u. Salzen auf Glas. Berichte **25**, 2494 (1892).
132. Förster, Über die Einwirkung von Säuren auf Glas; Z. anal. Ch. **33**, 299 (1894).
133. Ders., Über die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser; Z. anal. Ch. **33**, 322 (1894).
134. Ders., Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens; Z. anal. Ch. **33**, 381 (1894).
135. Ders., Über die Beurteilung der Glas gefäße zu chemischem Gebrauche II; Z. f. Instrum.-Kunde **13**, 457 (1893).
136. Jenaer Geräteglas; Preisliste 1893.
137. Reinitzer, Beiträge zur Maßanalyse, Z. angew. Ch. **1894** 573.
138. Quincke, Über die Messung der Oberflächenspannung des Wassers und Quecksilbers in Kapillarröhren, Ann. d. Phys. **52**, 1 (1894).
139. Volkmann, Über die Messung der Oberflächenspannung des Wassers in Kapillarröhren aus verschiedenen Gläsern, Ann. d. Phys. **53**, 633 (1894).
140. Ders., Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 0 u. 40° C, Ann. d. Phys. **56**, 457 (1895).
141. Quincke, Moderne Kritik der Messungen der Kapillaritätskonstanten von Flüssigkeiten und die spezifische Kohäsion geschmolzener Metalle, Ann. d. Phys. **61**, 267 (1897).
142. Volkmann, Bemerkungen zu meinen beiden Arbeiten über die Oberflächenspannung des reinen Wassers aus den Jahren 1894 u. 1895, Ann. d. Phys. **62**, 507 (1897).
143. Ders., Studien über die Oberflächenspannung des Wassers in engen Kapillarröhren, Ann. d. Phys. **66**, 194 (1898).
144. M. Ficker, Über Lebensdauer und Absterben von pathogenen Keimen, Dissert., Leipzig 1898.
145. Reich, Wiener Normal-Geräteglas, Wien 1898.
146. Linke, Wiener Normal-Geräteglas, Wien 1898.

147. Zschimmer, Einige Methoden zur Prüfung der Haltbarkeit von Gläsern für optische Zwecke, Deutsche Mech. Ztg. **1903,** 53.
148. Mylius, Über die Klassifikation der Gläser zu chemischem Gebrauch, Berichte des 5. Intern. Kongr. für angew. Ch. zu Berlin 1903, Sektion II, Bd. 1, S. 678; Sprechsaal **1903,** 884, 924.
149. Bock u. Fischer, Preisverzeichnis Nr. 146, Ilmenau 1904.
150. Schönewald u. Bartelt, Wie weit beeinflußt die Alkalinität des Glases die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen? Zentrbl. **1904 II,** 1068; Wochenschr. für Brauerei **21,** 523 (1904). Dieselben, Über den Einfluß verschiedener Glassorten auf die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen, Zentrbl. **1905 I,** 47; Chem. Ztg. **1904,** Rep. 385; Wochenschr. für Brauerei **21,** 793 (1904).
151. Baroni, Delle iniezioni ipodermiche. Giornale di pharmacia di chimica e di scienze affini **1904,** 53; Fascicolo 11, S. 481; Zentrbl. **1905 I, 43.**
152. Zschimmer, Die optische Glasschmelzerei und ihre Erzeugnisse im Jenaer Glaswerk. Bayer. Industrie und Gewerbeblatt **1904,** Nr. 17, 18.
153. Haber und Schwenke, Über die elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases, Z. f. Elektrochemie **10,** 143 (1904); Phys. chem. Zentrbl. **1904,** 336.
154. Zschimmer, Die physikalischen Eigenschaften des Glases als Funktionen der chem. Zusammensetzungen, Z. f. Elektrochemie **1905,** 629.
155. Walker, Chemical Glassware, J. Am. Chem. Soc. **XXVII,** 865 (1905), Zentrbl. **1905 II,** 987; Sprechsaal **39,** 128 (1906); Z. angew. Chem. **1905,** 1874.
156. Mylius, Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen, Z. anorg. Ch. **55,** 233 (1907).
157. Grübler, Über die Wirkung von freiem Alkali auf Morphium und Adrenalin, Pharm. Post. **1907,** Nr. 33.
158. Mylius und Groschuff, Über Entstehung und Veränderung von wasserhaltigem Glase, Z. anorg. Ch. **55,** 101 (1907).
159. Mylius, Über die Verwitterung des Glases. Deutsche Mech. Ztg. **1908,** 1, 13, 21, 33, 41; Sprechsaal **1908,** 390, 402, 418.
160. Hüttner, Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silikatgläser, Z. anorg. Ch. **59,** 216 (1908).
161. Palomaa, Zur vereinfachten Gewichtsanalyse, Ann. Academiae scientiarum Fennicae Ser. A. Tom. II, Nr. 5, Helsinki 1910.
162. Mylius, Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen II. Verwitterbarkeit schwerer Glasarten, Z. anorg. Ch. **67,** 200 (1910), Zentrbl. **1910 II,** 504.
163. Ders., Über die Verwitterung des Glases; Berichte d. D. chem. Gesellsch. **43,** 2130 (1910); Sprechsaal **43,** 594 (1910); Umschau **1911,** 14.
164. Ders., Über die Verwitterung des Glases II. Deutsche Mech. Ztg. **1910,** 201.
165. Schott & Gen., Jenaer Glas für Laboratorien, Liste 896. 1910.
166. Dieselben, Fiolax-Glas, Liste 1910.
167. Baroni, Vetro normale e vetro „Fiolax" di Jena. Caratteri differenziali. Giornale di farmacie, di chimica et di scienze affini **LXI,** 345 (1912). Jenaer Normal u. Fiolaxglas. Charakteristische Verschiedenheiten; Apothekerztg. **28,** Nr. 17, 155 (1913).
168. Anneler, Über die Alkaliabgabe von Arzneiflaschen, Pharm. Ztg. **58,** 309 (1913).
169. E. Richter, Untersuchung von Arzneigläsern, Apothekerztg. **28,** Nr. 62, 588 (1913).
170. Kröber, Welche Anforderungen sind an die Güte des Medizinflaschenglases zu stellen, Apothekerztg. **1914,** 974.
171. Barladean, Methoden der Wasserdestillation, Schweiz. Wochenschr. für Chem. und Pharm. **51,** 485, 497, 513 (1913).
172. Ders., Biologische Prüfung des destillierten Wassers auf Reinheit, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **51,** 679, 693, 709 (1913).
Aqua destillata in pharmazeutischer und medizinischer Praxis, Schweiz. Wochenschr. für Chem. u. Pharm. **51,** 645, 661 (1913).
173. Sternberg, Versuche über die Wassermannsche Reaktion, Zentrbl. f. allgem. Patolog., Ergänzungsheft zum 25. Bd. **1914,** 273.
174. Tillmans u. Mildner, Über die Prüfung des destillierten Wassers auf Brauchbarkeit für die Bereitung von Salvarsanlösungen, Z. angew. Chemie **28,** 469 (1915).
175. Hüttig, Physikalisch-chemische Untersuchungen der Oxy- und Dioxyanthrachinone mit besonderer Berücksichtigung ihres Beizfärbevermögens, Z. physik. Chem. **87,** 129, Heft 2 (1914).
176. Mylius, Die hydrolytische Klassifikation u. Prüfung der Glasarten mit Jodeosin, Silikatzeitschr. **1,** 1, 25, 45 (1913).
177. Schott & Gen., Jenaer Glas für die Optik, Jena 1913, Liste 1104.
178. Dickmann, Über vermeintliche Isomerieerscheinungen beim Ketoacetyl-dibenzoyl-methan, Berichte d. D. chem. Gesellsch. **49,** 2203 (1916). Zur Kenntnis des Formyl-phenyl-essigesters und Oxalessigsäure-metylesters, Berichte **49,** 2213 (1916); Z. anal. Ch. **57,** 142 (1918).
179. Schaller, Über die Fortschritte der Glasindustrie seit 25 Jahren. Z. f. angew. Chem. **22,** 2369 (1909).
180. Müller u. Königsberger, Über die Bildung von Silikatmineralien aus wäßriger Lösung bei höherer Temperatur. Z. angew. Ch. **1912,** 1273.
181. Schott, Über Glasschmelzerei für optische und andere wissenschaftliche Zwecke, Verh. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes zu Berlin 1888.
182. H. Krüss, Über den Lichtverlust in sog. durchsichtigen Körpern, Abhandl. des naturw. Vereins in Hamburg **XI,** 1 (1889).

183. Rubens, Über Dispersion ultraroter Strahlen, Ann. d. Phys. **45**, 238 (1892).
184. Zsigmondy, Über ein für Wärmestrahlen undurchlässiges Glas, Dingl. Journ. **287**, Heft 1, 3, 5 (1893). Z. angew. Ch. **1893**, 296. Über Diathermanität einiger Gläser von bekannter Zusammensetzung, Ann. d. Phys. **49**, 535 (1893). Über die Absorption strahlender Wärme durch Flüssigkeiten u. Gläser bekannter Zusammensetzung, Dingl. Journ. **289**, Heft 10 (1893).
185. A. Krüss, Die Durchlässigkeit einer Anzahl optischer Gläser für ultraviolette Strahlen, Dissert., Jena 1903; Z. Instrum.-Kunde **23**, 197, 229 (1903).
186. Chardonnet, Sur la transparence actinique des verres d'optique, Compt. rend. **94**, 1468 (1882).
187. Schjerning, Über die Absorption der ultravioletten Lichtstrahlen durch verschiedene optische Gläser, Dissert., Berlin 1885.
188. Eder u. Valenta, Absorptionsspektren von farblosen u. gefärbten Gläsern, Denkschr. der math. Naturw. Kl. d. Akad. d. Wiss. zu Wien **61**, 285 (1894).
189. Vogel u. Müller, Spektralphotometrische Untersuchungen insbesondere zur Bestimmung der Absorption der die Sonne umgebenden Gashülle. Berl. Monatsber. **1877**, 138.
190. Vogel, Die Lichtabsorption als maßgebender Faktor bei der Wahl der Dimension des Objektivs für den großen Refraktor des Potsdamer Observatoriums, Berl. Sitzber. Math. Phys. Kl. **46**, 1219 (1896).
191. Pflüger, Das Absorptionsvermögen einiger Gläser im photographisch wirksamsten Teile des Spektrums, Ann. d. Phys. **11**, 561 (1903).
192. Zschimmer, Über neue Glasarten von gesteigerter Ultraviolett-Durchlässigkeit, Z. f. Instrum.-Kunde Heft 12, 360 (1903), Physik. Zeitschr. **4**, 751 (1903).
193. Derselbe, Versuche über die Abhängigkeit der Ultraviolettdurchlässigkeit der Gläser von ihrer chemischen Zusammensetzung, Phys. Zeitschr. **8**, 611 (1907).
194. Simon, Über Dispersion ultravioletter Strahlen, Dissert., Berlin 1894, Ann. d. Phys. u. Chem. **53**, 542 (1894).
195. Trommsdorff, Die Dispersion Jenaer Gläser im ultravioletten Strahlengebiet, Dissert., Jena 1901.
196. Pulfrich, Über den Einfluß der Temperatur auf die Lichtbrechung des Glases, Ann. d. Phys. u. Chem. N.F. **45**, 609 (1892).
197. Reed, Über den Einfluß der Temperatur auf die Brechung und Dispersion einiger Gläser und Kristalle. Dissertation, Jena 1897, Ann. d. Phys. **65**, 707 (1898).
198. Exner, Über Zylinder, welche optische Bilder entwerfen, Arch. für die ges. Physiol. **38**, 274 (1885); **39**, 244 (1886).
199. Czapski, Über die Doppelbrechung schnell gekühlter Glasplatten, Ann. d. Phys. **42**, 319 (1891).
200. Schott & Gen., Der Einfluß der Abkühlung auf das optische Verhalten des Glases und die Herstellung gepreßter Linsen in gut gekühltem Zustande, Z. f. Instrum.-Kunde **X**, 41 (1890); Beibl. zu d. Ann. d. Phys. **14**, 497 (1890).
201. Pockels, Über die Änderung des optischen Verhaltens verschiedener Gläser durch elastische Deformation, Ann. d. Phys. **7**, 745 (1902); DGH. **1921**, **76**.
202. Zschokke, Homogenität des optischen Glases, Z. f. Instrum.-Kunde **1909**, **286**.
203. Zschimmer u. Schulz, Die Doppelbrechung optischer Gläser in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung und der Form, Ann. d. Phys. IV, **42**, 345 (1913).
204. Berndt, Über den Einfluß der Spannung auf die Eigenschaften des optischen Glases, Z. f. Instrum.-Kunde **40**, 20, 37, 56, 70 **1920**; Physik. Ber. **1920**, 797; Chem. Zentrbl, 1920, **II**, 703, 741; **IV**, 81, 431; DGH. **1920**, Nr. 15, 5.
205. Weidert u. Berndt, Die Entspannungstemperatur des Glases, Z. f. techn. Physik **I**, 51 (1920), Zentrbl. **1920 IV**, 642; Physik. Berichte **1920 I**, 524, DGH. **1920**, Nr. 12, 3.
205a. Weidert u. Berndt, Die Verflüssigung des Glases. Z. f. techn. Phys. **1**, 121 (1920); Phys. Ber. **1**, 1063 (1920); D. G. H. 1920 Nr. 12, S. 3.
206. Ludwig, Einige elastische Eigenschaften von gekühltem und ungekühltem Jenenser Glas 16 III, Physik. Zeitschr. **I**, 124 (1900).
207. Zsigmondy, Über die Absorption des Lichtes in Farbgläsern, Ann. d. Phys. **4**, 60 (1901).
208. Ebell, Über die Kristallisation von Metalloxyden aus dem Glase, Dingl. Journ. **220**, 64, 155 (1876).
209. Müller, Über das Goldrubinglas, Dingl. Journ. **201**, 117 (1871).
210. Siedentopf u. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser, Ann. d. Phys. **10**, 1 (1903).
211. Mie, Die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen, Phys. Zeitschr. **8**, 769 (1907).
212. Garnet, Colours in Metal Glasses, in Metallic Films and in Metallic Solutions, Trans. of the Roy. Soc. **205 A**, **237** (**1906**).
213. Ebell, Der Kupferrubin und die verwandten Gattungen von Glas, Dingl. Journ. **213**, 53, 131, 212, 321, 401, 497 (1874).
214. Wöhler, Über die Zusammensetzung des Aventuringlases. Dingl. Journ. **88**, 157 (1843).
215. Zsigmondy, Das Gelbfärben des Glases durch Lasieren, Sprechsaal **1895**, 1039, 1065, 1091, 1121, 1147, 1173, 1201.
216. Ebell, Über die Kristallisation von Metalloxyden aus dem Glase, Dingl. Journ. **225**, 70, 168 (1877).
217. Grieshammer, Über die Löslichkeit von Metallsulfiden im Glase, Sprechsaal **43**, 153, 165 (1910).
218. Zsigmondy, Neue Lüster und Farben auf Glas, Dingl. Journ. **266**, 364 (1887).
219. I. Ders., Über Farbgläser für wissenschaftliche und technische Zwecke.

II. Grebe, Über Jenenser Lichtfilter, Z. f. Instrum.-Kunde **21**, 97 (1901).

220. Königsberger, Über die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur, Ann. d. Phys. **4** 796 (1901).

221. Fischer, Über die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Glas, Berichte **38**, 946 (1905); Physik. Zeitschr. **6**, 216 (1905).

222. Gortner, Über die Wirkung des Sonnenlichts auf farblose Gläser, Am. Ch. J. **1908**, 157; nach Sprechsaal **1909**, 459.

223. Saegmüller, Über Phosphoreszenz von Gläsern, Dissert., Jena 1911.

224. Czapski, Mitteilungen über das glastechnische Laboratorium in Jena und die von ihm hergestellten neuen optischen Gläser, Z. f. Instrum.-Kunde 1886, Sept.-Okt.

225. Schmidt, Über die elliptische Polarisation im reflektierten Lichte. I. Die Einwirkung fremder Oberflächenschichten, Ann. d. Phys. **51**, 417 (1894). II. Der Verlauf der Erscheinung bei Glasspiegeln, Ann. d. Phys. **52**, 75 (1894).

226. Dölter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910.

227. Tauern, Über das Auftreten des Kerrphänomens in Gläsern und über eine Bestimmung der Kerrkonstanten für Schwefelkohlenstoff, Ann. d. Phys. **32**, 1064 (1910); Zentrbl. **1910 II**, 1022.

228. Schott, Studien über die Härtung des Glases, Verhandl. d. Vereins zur Bef. des Gewerbefleißes **1879**, 273.

229. Schott & Gen., Verfahren zur Herstellung von Verbund-Hartglas, 1891, DRP. Kl. 32, Nr. 61573.

230. Wertheim und Chevandier, Note sur l'élasticité et sur la cohésion des differentes espéces de verre, Ann. de chim. et de phys. 1847, 3. Ser. 19, S. 129.

231. Riche, Recherches sur les alliages, Ann. de Chim. et de Phys. 1873, 4. Ser. XXX, S. 351; Dingl. Journ. **214**, 305 (1874).

232. Baxter, Revision des Atomgewichts von Jod, Z. f. anorg. Ch. **46**, 47 (1905).

233. Sackur, Die Reaktion zwischen Silbersulfid und Silbersulfat. Ein Verfahren zur Herstellung eines dunkel gefärbten Glases, Berichte **41**, 3356 (1908).

234. Mathewson, Natrium-Aluminium, Natrium-Magnesium- und Natrium- Zinklegierungen, Z. anorg. Ch. **48**, 191 (1906).

235. Smith, Über die Legierungen des Kaliums mit Aluminium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn und Blei, Z. anorg. Ch. **56**, 112 (1908).

236. Donski, Über die Legierungen des Kalziums mit Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Kupfer, Z. anorg. Ch. **57**, 186 (1908).

237. Dunoyer, Recherches sur la fluorescence des vapeurs des métaux alcalines, Compt. rend **153**, 333 (1911).

238. Lewkonja, Über Blei-Thalliumlegierungen, Z. anorg. Ch. **52**, 453 (1907).

239. Löwenherz, Vorläufige Mitteilungen über thermometrische Fundamentalversuche, Ber. chem. Ges. **10**, 469 (1877).

240. Crafts, Sur l'élévation du point zéro dans les thermomètres à mercure, Compt. rend. **91**, 291 (1880); Sur la cause des variations des points fixes dans les thermomètres, Compt. rend. **91**, 370 (1880); Sur les variations du coefficient de dilatation du verre, Compt. rend. **91**, 413 (1880); Sur la dépression du point zéro dans les thermomètres à mercure, Compt. rend. **94**, 1298 (1882); Z. anal. Ch. **1188**, 539, **1883**, 67.

241. Weber, Über den Einfluß der Zusammensetzung des Glases auf die Depressionserscheinungen der Thermometer, Berl. Sitzber. **2**, 1233 (1883), Berichte **21** 1086 (1888), Sprechsaal **1888**, 241.

242. Wiebe, Über den Einfluß der Zusammensetzung des Glases auf die Nachwirkungserscheinungen bei Thermometern, Berl. Sitzber. **1884**, 843, **1185**, 1021.

243. Derselbe, Über Thermometerglas, insbesondere über das Jenaer Normalthermometerglas, Z. Instr.-Kde. **6**, 167 (1886).

244. Derselbe, Über die Veränderlichkeit der Papierskalen, Z. Instr.-Kde. **5**, 304 (1885).

245. Derselbe, Über Siedethermometer, Z. Instr.-Kde. **8**, 362 (1888).

246. Böttcher, Über den Gang der Eispunktsdepressionen, Z. Instr.-Kde. **8**, 409 (1888).

247. Wiebe, Über die Standänderungen der Quecksilberthermometer nach Erhitzung auf höhere Temperaturen, Z. Instr.-Kde. **8**, 373 (1888).

248. Allihn, Über das Ansteigen des Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaischem Normalglas I, II, Z. anal. Ch. **28**, 435 (1889); **29**, 381 (1890).

249. Wiebe, Über die Verwendung der Quecksilberthermometer in hohen Temperaturen, Z. Instr.-Kde. **10**, 207 (1890).

250. Wiebe u. Böttcher, Vergleichung des Luftthermometers mit Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas zwischen 100° und 300°, Z. Instr.-Kde. **10**, 16, 233 (1890).

251. Wiebe, Weitere Vergleichungen von Quecksilberthermometern aus verschiedenen Glasarten zwischen 0° und 100°, Z. Instr.-Kde. **10**, 435 (1890).

252. Grützmacher, Reduktion der Angaben von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas 59 III und 122 III sowie aus Resistenzglas auf das Luftthermometer, Z. Instr.-Kde. **15**, 250 (1895).

253. Thiesen, Scheel u. Sell, Vergleichung von Quecksilberthermometern untereinander, Z. Instr.-Kde. **15**, 433 (1895).

254. Scheel, Tafeln zur Reduktion der Ablesungen an Quecksilberthermometern aus verre dur und den Jenaer Gläsern. 16 III und 59 III auf die Wasserstoffskala, Ann. Phys. **58**, 168 (1896).

255. Hoffmann, Über Schottsche Kompensationsthermometer, Z. Instr.-Kde. **17**, 257 (1897).

256. G. Müller, Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachwirkung, Z. angew. Ch. **1898**, 29; Zentrbl. **1898 I**, 361.

257. Grützmacher, Untersuchungen von Thermometern aus älteren Glassorten und Nachprüfung von Hauptnormalthermometern der Phys. Techn. Reichsanst. Diss. Berlin 1900.
258. Lehmke, Über die Reduktion der Quecksilberthermometer aus dem Jenaer-Borosilikatglas 59 III auf das Luftthermometer in den Temperaturen zwischen 100° und 200°, Z. Instr.-Kde. **19**, 33 (1899).
259. Wiebe, Über die Korrektion für die Skalenausdehnung bei Einschlußthermometern, Z. Instr.-Kde. **21**, 350 (1901).
260. Schlösser, Thermometrische Untersuchungen, Z. Instr.-Kde. **21**, 281 (1901).
261. Derselbe, Über den Anstieg des Eispunkts der Thermometer aus Jenaer Glas 16 III, D. Mech. Ztg. **1903**, 2.
262. Wiebe u. Möller, Über die lineare Ausdehnung der Skalengläser bei höheren Temperaturen, Z. Instr.-Kde. **28**, 137 (1908).
263. Wiebe, Die thermometrischen Eigenschaften des alkalifreien Glases 477 III, Z. Instr.-Kde. **28**, 293 (1908).
264. Allihn, Über das Ansteigen des Eispunktes bei Thermometern aus Jenaer Normalglas, Chem. Ztg. **1909**, 1301; Z. angew. Ch. **1910**, 325.
265. Wiebe, Über Kompensationsthermometer, Z. Instr.-Kde. **30**, 245 (1910).
266. Derselbe, Die Brauchbarkeitsgrenze der hochgradigen Thermometer, D. Mech. Ztg. **1912**, 21, 33.
267. Tätigkeitsbericht der Phys. Techn. Reichsanst. im Jahre 1917, Z. Instr.-Kde. **38**, 97 (1918).
268. Grützmacher, Untersuchungen und Verbesserungen Fuchsscher Siedeapparate zum Höhenmessen, Z. Instr.-Kde. **17**, 193 (1897).

H. Thiene.

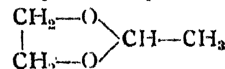
Glasätztinte s. Fluorwasserstoff; Zinkchlorid.
Glasbausteine s. Steine III, 15.
Glasentfärbung s. Nickeloxyde, Manganoxyde 5.
Glaserkitt s. Farbstoffe I, 50; Kitte 9.
Glashäfen s. Tonwaren.
Glashüttenteer s. Braunkohlenteer.
Glaskitte s. Kitte 10b; 11.
Glaskopf, roter und brauner s. Steine I, 10.
Glasmalereifarben s. Farbstoffe II, B.
Glasuren, farbige s. Farbstoffe II, A, 2.
Glasuren, keramische s. Tonwaren.
Glasvergoldung s. Goldchlorid.
Glaubersalz s. Natriumsulfat.
Glevormetall s. Legierungen VI.
Gliadin s. Eiweiß 4.
Glimmer s. Steine II, B, 11.
Glimmerschiefer s. Steine II, J, 25.
Globulin s. Eiweiß 2.
Glonoin s. Sprengstoffe V, 3, a.
Gloriakalk s. Steine V, A, 7.
Glorid s. Plastische Massen 1.
Glukose s. Zucker 1.
Gluten s. Eiweiß 4.
Glutenin s. Eiweiß 4.
Glutin s. Leim.
Glutoform s. Aldehyde 1.
Glutol s. ebenda.
Glycinium s. Beryllium.

Glykol, Äthylenglykol, Äthylenalkohol, 1,2-Äthandiol.

Chemische Zusammensetzung: $CH_2.OH\text{-}CH_2.OH$. Mol.-Gew. 62,1. C : 38,71 %, O : 51,61 %, H : 9,68 %.

Farblose, etwas schwer bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. D_0 = 1,125. Siedep. bei 764,5 mm: 197—197,5° C, bei 90 mm: 138—140° C, bei 20 mm: 102° C. Schmp. —17,4° C. Brechungsexponent bei 20° C: μ = 1,42530 Molekularrefraktion $P.\frac{n-1}{d}$ = 23,4. Bildungswärme (gasförmig): +106,2 kcal; (flüssig): +112,3 kcal; (gelöst): +114,0 kcal. Verbrennungswärme 283,3 kcal. Mit Wasser und Alkohol mischbar, wenig löslich in Äther: 100 T. Äther lösen 1,1 T. Glykol.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 210° C entsteht Azetaldehyd; bei 250° bilden sich mit Zinkchlorid unter Abspaltung von Wasser Äthylaldehyd und Crotonaldehyd. Erhitzt man Glykol mit 4% konz. Schwefelsäure, so entstehen Azetaldehyd, Äthylidenäthylenäther



und Diäthylenoxyd, welch letzteres durch weitere Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder Zinkchlorid Azetaldehyd bildet. Salpetersäure oxydiert Glykol zu Glykolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Durch Einwirkung von Ätzalkalien bei etwa 250° C findet unter Wasserstoffabspaltung Bildung von Oxalsäure statt. Mit Salzsäure bildet sich aus Glykol bei 160° C Glykolchlorhydrin, bei etwa 200° C Äthylenchlorid. Mit Phosphorpentachlorid entsteht ebenfalls Äthylenchlorid. Erhitzt man Glykol mit einem Gemenge von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, so entsteht Glykoldinitrat, mit konz. Schwefelsäure allein Glykolschwefelsäure. Mit Säurechloriden oder Säureanhydriden bilden sich die Mono- und Di-Ester des Glykols. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht mit Natrium Natriumglykolat, beim Erhitzen auf 170° Dinatriumglykolat, beide Glykolate werden durch Wasser wieder zu Glykol zurückgebildet. Durch Einwirkung von Chlorschwefel (L. Carius, A 124, 257 (1862)) oder Siliziumtetrachlorid (F. Jaurke, Ber. 38, 1668 (1905)) bildet sich Äthylenchlorhydrin.

Verwendung: Glykol dient als Ersatz für Glyzerin (s. d.) und zur Herstellung von wissenschaftlichen Präparaten und therapeutisch wertvollen Substanzen.

Preis: Glykol: 1 kg M.: 9,00.

Bezugsquellen: Th. Goldschmidt, A.-G. chemische Fabrik u. Zinnhütte in Essen; E. de Haen, chem. Fabrik „List" in Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt, C. A. F. Kahlbaum, chem. Fabrik, G. m. b. H. Berlin-Adlershof.

Literatur:

Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. I, Bonn 1909.

Ed. Schenk.

Glykometall s. Legierungen VI.
Glykose s. Zucker 1.

Glyzerin, frz.: glycérine; engl.: glycerin; lat.: glycerinum; Name stammt wegen des Geschmackes vom griech. γλυκος = süß, daher auch „Ölsüß" genannt.

Gewinnung: Aus den Unterlaugen der Seifensiederei (s. „Seifen"), bzw. aus den Spaltwässern der Fettspaltung (s. Fettsäuren). Die Glyzerinwässer (frz.: eau glycérineux; engl.: sweet water) enthalten bei Autoklavenwässern etwa 10%, bei Twitschellwässern 12—16%, bei Fermentwässern 12—20%, bei Krebitzwässern 6—8%, bei Unterlaugen 3—8% Reinglyzerin; die letzteren werden mit Salzsäure, die sauren mit Kalkmilch neutralisiert und gegebenenfalls nach Filtration auf etwa 28° Bé eingedampft: Rohglyzerin (s. Handelssorten). Raffiniert wird das Glyzerin durch Kochen mit Knochenkohle. Die Destillation zur Gewinnung des „destillierten" Glyzerins geschieht nach vorheriger Behandlung mit Wasserdampf zur Entfernung flüchtiger Verunreinigungen (Aldehyde u. a. m.) im Vakuum bei Temperaturen unter 170°, da sonst Zersetzung eintritt.[1]) Glyzerin entsteht stets bei der alkohol. Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Durch Steigerung der Ausbeute (bis 18%) mittels gewisser Gärungsbedingungen wurde auf diese Weise während des Krieges Glyzerin technisch gewonnen (Protolglyzerin).

Chemische Zusammensetzung: Propantriol $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$.

Molekulargewicht: 92,06.

Erstarrungspunkt nicht genau bestimmt, erstarrt langsam bei sehr tiefen Temperaturen zu zerfließlichen Kristallen, die bei + 17—20° schmelzen[2]).

Zähigkeit[29], innerer Reibungskoeffizient: für t = 2,8°—42,2; 3,7°—39,52; 7,4°—26,83; 14,3°—13,87; 20,3°—14,79; 25,6°—5,419, s. a. Tab.

Siedepunkt[3]): 290° bei 760 mm; 210° bei 50 mm, 179,5 bei 12,5°, s. a. Tab.

Zersetzungstemperatur: bei raschem Erhitzen 170—180°, sonst unzersetzt destillierend.

Dichte[1]): $D_{\frac{15}{15}}$ 1,2653; $D_{\frac{17,5}{1}}$ = 1,262, s. a. Tab.

Ausdehnungskoeffizient: 0,000612 bei 20°, um 1^{-6} für + 1° steigend[5]), von 77%igem Gl. 0,00046[31]). Wärmeausdehnung s. a. Tab.

Zusammendrückbarkeit[6]): Kompressib.-Koeffizient = 25,09.10[6].

Oberflächenspannung[22]): 63—65 Konstante (CGS-System).

Wärmeleitung: 0,00076—0,00082 CGS-Einheiten bei 120—240° absol. Temp.[7]). 59.93 (Wasser = 100)[8]).

Spezifische Wärme: 0,576; 0,813 bei 50%iger Lösung[9]).

Verbrennungswärme[10]): 4265—4317 kcal; 4293 bei konstantem Druck.

Entzündungstemperatur: 150°, brennt mit blauer nicht leuchtender Flamme ohne Verkohlung.

Brechungsexponent[11]): für die F-Linie 1,47845 bei 20° Änderung für 1° C 0,00022, s. a. Tabelle.

Elektrolyse in saurer Lösung gibt: Akrolein, Ameisen-, Propion-, Oxal- und Glyzerinsäure[12]). Leitfähigkeit s. Goldschmidt u. Amer (Physik. Ztschr. **12**, 417; s. a. Zentrbl. 1911, II, 826.

Dielektrizitätskonstante: 56,2.

Löslichkeit: in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol mischbar, unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther. Über die Löslichkeit von Salzen und Medikamenten in Glyzerin s. Klever[13]) u. Asseln[13]).

Eigenschaften der wäßrigen Lösungen[14]):

(Tabelle s. S. 141.)

Kontraktion bei Wassermischung: 90 Gl. + 10W. = 0,507 % Volumverminderung; 80 + 20 = 0,904; 70 + 30 = 1,018; 60 + 40 = 0,763; 50 + 50 = 1,091.

Chemisches Verhalten: An der Luft ist Glyzerin völlig unveränderlich. Durch Ozon wird es zu Ameisen- und Propionsäure oxydiert[15]). Braunstein und Schwefelsäure oxydieren zu Ameisen- und Kohlensäure, Salpetersäure bildet das höchst explosive Nitroglyzerin, verd. Säure oxydiert zu Oxalsäure, Glyzerinsäure, Glykol, Glyoxylsäure usf.[16]). In alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wird Gl. quantitativ zu Oxalsäure oxydiert (Bestimmungsmethode). Alkalien, Erdalkalien und Bleioxyd lösen sich in Gl. auf; Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismutoxyd u. a. nur bei Gegenwart von Kali[17]), durch Wasser werden sie z. T. gefällt: Die Lösung von Bleioxyd erhärtet mit überschüssigem PbO (Bildung von Glyzerinat), diese Masse

Glyzerin %	Spez. Gew. 15°	Brechungsexp. 15°	Dampftension bei 760 mm mm	Siedepunkt 760 mm	Ausdehnung Vol. bei 0° 1000 Vol. bei 10°	20°	40°	innerer Reibungskoeff. n [29])
100	1,2650	1,4742	64	290	1004,5	1009	1019,5	25,18 (8,1°)
90	1,2395	1,4595	247	138	1001	1003	1009,5	3,55 (8,3°)
80	1,2125	1,4444	396	121	1002	1004,5	1011,7	1,02 (8,5°)
70	1,1855	1,4295	496	113,6	1002,5	1005,8	1007,6	—
60	1,1570	1,4144	565	109	—	—	—	—
50	1,1290	1,3996	618	106	1003,4	1007,6	1017,5	0,105 (8,5°)
40	1,1020	1,3854	657	104	—	—	—	—
30	1,0750	1,3715	690	102,8	1004,2	1009,1	1019,5	95%ig 7,5 (8,5°)
20	1,0490	1,3581	717	101,8	—	—	—	75%ig 0,667 (5,9°)
10	1,0240	1,3452	740	100,9	1004,5	1009,5	1029,2	75%ig 0,39 (14,9°)
								75%ig 0,28 (21,1°)

Siedep. bei 99% 239°; bei 98% 208°, bei 97% 188°, bei 96% 175°, bei 95% 164°. Nach Grün und Janko[30]) siedet in der Kapillare Glyzerin von 100% bei 283/4°; von 99 5% bei 243/4°; 99% bei 224/5°; 98,5% bei 207/8°; 98% bei 195/6°; 97% bei 178/9°; 96% bei 167/8°; 95% bei 160/1°.

ist gegen organische Lösungsmittel und verdünnte Laugen unempfindlich. Mit Säuren wird Gl. als dreiwertiger Alkohol leicht verestert, z. B. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat zu „Triazetin". Mit Phosphorsäure wird Glyzerin-Phosphorsäure: $C_3H_5(OH)_2(OPO_3H_2)$ gebildet. Mit Jodwasserstoff und Phosphor wird Allyljodid gebildet, das mit Rhodaniden sich zu Senföl umsetzt. Konzentriertes Glyzerin wirkt konservierend, verdünntes gärt unter geeigneten Bedingungen langsam.

Erhitzen mit festem Kali liefert Akrylsäure, dann Ameisen- und Essigsäure[18]), Gärungsmilchsäure[19]).

Prüfung[20]): Die Gehaltsbestimmung reinen Glyzerins und „doppelt destillierter" Handelsware kann durch Bestimmung des spez. Gew. oder des Brechungsvermögens erfolgen. Auf chemischem Wege stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung, unter denen die praktisch wichtigsten sind:

1. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Kohlensäure und Messung der dazu verbrauchten Menge $K_2Cr_2O_7$. Ausführung: 25 ccm einer Lösung, nicht mehr als 0,5 g Glyzerin enthaltend, werden mit 100 ccm Bichromatlösung (37,282 g in 1 l) und 25 ccm reiner konz. Schwefelsäure 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten mit Lösung von Mohrschem Salz (200 g + 10 ccm H_2SO_4 auf 1 l) zurücktitrieren (der Titer wird gegen die Kaliumbichromatlösung gestellt), bis ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit überschüssiges Eisenoxydul enthält (Tüpfelprobe in 1%iger Lösung von Ferrizyankalium: Blaufärbung). 1 ccm Kaliumbichromatlösung — Verbrauch = 5 mg Glyzerin. Bei unreinen Glyzerinen werden durch Fällen mit Bleiessig (auch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd und Filtrieren) die Verunreinigungen entfernt[20]).

2. Azetinmethode: Kochen von 1—2 g Gl. mit Essigsäureanhydrid (10 ccm) und Natriumazetat (2—3 g) am Rückflußkühler. Lösen des gebildeten Triacetins mit Wasser, Verseifen mit überschüssiger gemessener Normallauge und Rücktitration mit Normalsäure. 1 ccm Laugenverbrauch = 30.68 mg Glyzerin. (Nur bei über 75%igen Glyzerinen brauchbar, andere sind zu konzentrieren.)

3. Bei unreinen Glyzerinen am genauesten: Überführung des Gl. in Isopropyljodid und Einleiten desselben in alkoholische Silbernitratlösung. Das ausgeschiedene Silberjodid wird gewogen. Ausführung und Apparatur nach Stritar[21] (Originalmeth. von Zeisl-Fanto[21]).

Verunreinigungen werden durch Abdampfen des Glyzerins bei 160—170° und wiederholtes Abdampfen nach Zusatz eines Tropfen Wassers und Wägung des Rückstands bestimmt = Gesamtverunreinigung (stark saure Glyzerine werden erst neutralisiert und das hierfür verbrauchte Alkali abgezogen). Asche im Rückstand durch Glühen. Differenz von Gesamtverunreinigung — Asche = organische Verunreinigungen; s. a. Handelssorten.

Verfälschungen sind selten, es kommen die auch als Glyzerinersatz (s. u. „Ersatzstoffe") benutzten Lösungen in Frage, die nach den üblichen Methoden leicht zu ermitteln sind.

Qualitative Proben auf Gl. sind: Erhitzen mit kalziniertem Glaubersalz (Akroleingeruch) und eine Reihe von Farbenreaktionen der Oxydationsprodukte[23]).

Verwendung: Aus dem reichen Verwendungs-

gebiete seien genannt: Sprengstoffindustrie (Nitrierung zu Nitroglyzerin, das durch Mischen zu Dynamit u. a. Sprengmitteln verarbeitet wird (s. Sprengstoffe). Die Fähigkeit, den Gefrierpunkt des Wassers bedeutend herabzusetzen, benutzt man in der Verwendung zur Füllung von Gasuhren, als „Gefrierschutz" des Kühlwassers für Explosionsmotoren (Flugzeug, Maschinengewehre) u. ähnl. m. Glyzerin wird ferner als „Bremsflüssigkeit" in Rohrrücklaufgeschützen verwendet. Als Ersatz wurde mit Erfolg schwach alkalisches Perglyzerin (s. u.) im Kriege benutzt. Die Fähigkeit, das Austrocknen zu verhindern, ist der Grund anderer Anwendungsarten: Mit Leim als Hektographenmasse, mit gehärtetem Leim als Gummiersatz, Buchdruckwalzen u. a. m.; bei der Herstellung von Kopiertinte und Stempelfarben. Mit Dextrin und Aluminiumsulfat wird es zu Schlichtemassen und Appreturen in der Textilindustrie verwendet. Als Lösungsmittel für arsenige Säure im Kattundruck. Zum Geschmeidigmachen von Leder. Zur Herstellung von Glyzerinkitt (s. „Chemisches Verhalten" u. „Kitte"). Als Konservierungsmittel; in der Limonadefabrikation; bei der Herstellung von Hopfenextrakten u. a. in der Nahrungsmittelindustrie. In der Parfümerie zum Extrahieren von Blüten. In der Kosmetik unmittelbar und in Hautkremen u. dgl., in der Seifenindustrie (Glyzerinseifen). Medizinisch als Lösungsmittel für Medikamente u. a. m. innerlich (da völlig unschädlich) und äußerlich. Zur Herstellung von medizinisch verwendeten Organextrakten, da es die Fermente der Drüsen usw. nicht schädigt (Pepsingewinnung, Nebennierenextrakt u. a. m.). Die Salze der Glyzerinphosphorsäure werden in der Nährmittelindustrie benutzt (z. B. Sanatogen, 5% + 95% Kasein). In der Gerberei soll es verwendet werden. In der chemischen Industrie z. B. zur Herstellung von ätherischem (Allyl-)Senföl, s. „Chem. Verhalten".

Ersatzstoffe[24]) hat man des ziemlich hohen Preises des Glyzerins wegen in großer Zahl auf den Markt gebracht: Lösungen von Zucker (Dextrose), Dextrin, Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid (die beiden letzten greifen Metalle an!). Haben diese mit dem Glyzerin die Austrocknungsverhinderung infolge ihrer Hygroskopizität gemein, so können die Lösungen von Pflanzenschleimen (Karragheenmoos, Agar-Agar, Tragant u. ähnl.) nur als Verdickungsmittel benutzt werden. Alle diese werden nur für technische Zwecke besonders in der Textilindustrie viel benutzt. Die Glyzerinnot während des Krieges führte zur Einführung zweier neuer Ersatzstoffe, die eine weitergehende, auch medizinische, Anwendung hatten.

1. Äthylenglykol und 2. Perkaglyzerin und Perglyzerin.

1. Äthylenglykol[28]), Glykol. Erstarrt bei — 13 bis — 25, schmilzt dann bei + 11,5° Siedep. 197° (764,5 mm). Spez. Gew. 1,125 (0°) $1{,}106\left(\frac{19{,}4}{15}\right)$. Die Zähflüssigkeit ist geringer, als die des Glyzerins. Lösung in Wasser 1:1 trübt sich bei — 27° 1:2 erstarrt bei — 24°. Glykol steht chemisch, physikalisch und in technischer Beziehung dem Glyzerin sehr nahe. Formel $CH_2OH - CH_2OH$. Mol.-Gew. 62. Seine innere Anwendung ist wegen der Gefahr vermehrter Oxalsäurebildung im Organismus als nicht unbedenklich bezeichnet worden[25]), eine Behauptung, der von anderer Seite widersprochen wurde[26]). Es wird von Th. Goldschmidt A.-G. Essen als Tegoglykol in den Handel gebracht.

2. Perkaglyzerin ist eine Lösung von milchsaurem Kali, Perglyzerin von milchsaurem Natrium. Diese lösen sich in allen Verhältnissen in Wasser (und Glyzerin). Die Lösungen sind kältebeständig (Perglyzerin 80%ig erstarrt unter — 40°) und in technischer Hinsicht neben dem Glykol dem Glyzerin am ähnlichsten von allen Ersatzmitteln. Seiner medizinischen Anwendung steht außer bei der Behandlung von Wunden und Hautkrankheiten nichts im Wege. Bei Anwendung als Kälteschutzmittel u. ähnl. in Metallgefäßen wird ein ganz geringer Überschuß an Alkali zugefügt, um Einwirkung auf das Metall zu verhindern. Erkennung und Bestimmung durch Ansäuern und Extraktion der Milchsäure mit Äther, Überführung in das charakteristische Zinklaktat. Hersteller: Chem. Fabrik Winkel a. Rh. Über Glykol u. Perkaglyzerin s. Literatur 27).

Handelssorten: Rohglyzerine. Man unterscheidet im Handel

1. Seifenlaugen-Rohglyzerin, meist tiefbraun gefärbt, mit etwa 80% (nicht unter 78) Glyzeringehalt und einem Aschengehalt bis zu 11%; die organischen Verunreinigungen betragen bis 3,75%, stärker verunreinigte können zurückgewiesen werden.
2. Saponifikat-Rohglyzerin, hellgelb bis tiefbraun (je nach dem Spaltverfahren), aus der Fettspaltung stammend soll mindestens 86% Glyzerin, an Asche und organischer Verunreinigung nicht mehr als je 2% enthalten. Bisweilen wird das bei der Schwefelsäurespaltung (s. Fettsäuren) gewonnene Glyzerin als Destillations-Glyzerin bezeichnet (Glyzeringehalt 84

—86%, Asche bis 3,5%, organische V. 1—3%). Unterscheidung der Rohglyzerine:

	mit Salzsäure	Chlor-reaktion
Seifenlaugen-Gl.	Trübung	stark pos.
Destillations-Gl.	keine Trüb.	schwach pos.
Saponifikat-Gl.	Trübung	schwach pos.

	Bleiessig	Dichte
Seifenlaugen-Gl.	starke Fäll.	etwa 1,3
Destillations-Gl.	geringe Trübung	etwa 1,26
Saponifikat-Gl.	starke Trübung oder Niederschlag.	etwa 1,26

Raffiniertes Glyzerin, 24—30° Bé, soll von hellgelblicher bis weißer Farbe sein, der Gehalt an organischen und mineralischen Fremdstoffen ist nicht handelsüblich festgelegt, soll aber nur gering sein (zusammen nicht mehr als etwa 2%). Die Reaktion soll fast oder völlig neutral sein. Es wird auch kalkfrei (dann meist Spuren Oxalat enthaltend) gehandelt.

Destillierte Glyzerine werden als „einfach" und „doppelt" destillierte gehandelt; sie sollen farblos sein. Einfach destilliertes enthält bis zu 0,1% Asche; doppelt destilliertes für medizinische Zwecke soll außerdem folgenden Ansprüchen genügen: frei von Arsen, Schwermetallen, Schwefelsäure, Kalk und Salzsäure, ohne Asche, keine Verfärbung mit Ammoniak bei 60°, auch nicht auf Zusatz von Silbernitrat, keine Verfärbung und Geruchentwicklung mit Natronlauge, beim Erwärmen von 50 ccm Glyzerin mit 10 ccm $^1/_{10}$ Normallauge dürfen durch verseifbare Stoffe nicht mehr als 6 ccm Lauge verbraucht werden. Keine Verfärbung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Spez. Gew. 1,225—1,235. Reaktion neutral. Für andere als medizinische Zwecke wird „doppelt destilliertes" Glyzerin auch stärker konzentriert gehandelt, dann meist als „chemisch rein" bezeichnet.

Für die Sprengstoffindustrie kommt das sog. Dynamitglyzerin, ein einfach destilliertes von heller Farbe, in Frage, das folgenden Anforderungen zu genügen hat: Spez. Gew. bei 15° mindestens 1,260; Reinglyzerin mindestens 98%, Reaktion neutral, Feuchtigkeit (trocknen über Schwefelsäure im Vakuum) nicht mehr als 1,5%, Asche unter 0,1%. 1 Teil Glyzerin + 1 Teil Wasser darf sich mit einigen Tropfen 10%iger Silbernitratlösung innerhalb 1 Minute nur wenig verfärben (keinen Niederschlag geben!). Über Probenitrierung s. die Handbücher[20]).

Nebenprodukt der Glyzerindestillation ist der tiefbraune oder schwarze teer- bis pechartige Rückstand. Glyzerinteer bzw. -pech. Er enthält neben (nicht mehr rentabel gewinnbarem) Glyzerin mineralische und organische Stoffe aller Art je nach Art der Fettspaltung und Destillation. Er findet vor allem zur Bereitung von Stiefelwichse Verwendung, ferner von Kabelwachs und in der Filzfabrikation.

Statistisches: Die deutsche Erzeugung ist auf 8—10000 t geschätzt worden. Die Glyzeringewinnung aus Zucker während des Krieges soll monatlich etwa 1000 t betragen haben. Der Außenhandel war:

Rohglyzerin

	Einfuhr	Ausfuhr
1910	4685	1686
1911	5143	2462
1912	5875	2316
1913	5374	2237

Raffin. u. destill. Glyzerin

	Einfuhr	Ausfuhr
1910	914	2594
1911	1241	2394
1912	1188	3751
1913	1107	3937

Unterlaugen

	Einfuhr	Ausfuhr
1910	6498	28
1911	2602	51
1912	1107	167
1913	7371	52

Haupteinfuhrländer von Rohglyzerin sind Österreich (20%), Niederlanden und Belgien (je 20%) und Frankreich (10%). Nach den Niederlanden wird ebensoviel ein- wie ausgeführt. Gereinigtes stammt zu $^1/_3$—$^1/_2$ der Einfuhr aus Österreich. Doch wird das Doppelte dorthin wieder ausgeführt.

Die *Preise* schwanken sehr erheblich. Für 80%iges Saponifikat-Rohglyzerin 1910 u. 1911 von 113 M. bis 166 M. für 100 kg. 1912 von 94—123 M., 1913 115 bis 131 M. Destillierte Waren (28° Bé) sind je nach Reinheit 10—20 M., pharmazeutische auch bis 25 M. teurer. Glyzerin für Gasuhren (braun, 16—18° Bé) etwa 75 M.

Die Lieferung erfolgt in eisernen Fässern, bei kleineren Posten besonders reiner (pharmazeutischer) Ware auch in Glasballons. Die Preise werden gewöhnlich ausschließlich Verpackung vereinbart.

Literatur:

1. Genaueres über Gewinnung s. Ubbelohde u. Goldschmidt, Chemie, Analyse, Technol. der Fettsäuren usw., Leipzig 1908. Lewkowitsch, Chem. Technol. der Fette usw., Braunschweig 1905. Hefter, Technol. der Fette u. Öle, Berlin 1906.

2. Henninger, Ber. chem. Ges. **8**, 643. Lang, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Phys. u. Chem. **1874**, 338. Nitsche, ebenda **1873**, 323.
3. Mendelejew, Liebigs Annal. **114**, 167 (1860). Bolac, Ztschr. f. Chem. **1871**, 218.
4. Gerlach, Chem. Ind. **7**, 281. Lenz, Z. anal. Ch. **19**, 302. Strohmer, Monatsh. f. Ch. **5**, 61. Nicol, Pharm. Journ. u. Transact. **1887**, 297. Skalweit, Repert. Anal. Ch. **5**, 18, s. a. 1.
5. Comey u. Backus, J. Ind. and Engin. Ch. **1910**, 11.
6. Quincke, Wied. Ann. **19**, 401 (1883).
7. Lees, Zentrbl. **1905 I**, 652.
8. Christiansen, Wied. Ann. **1881**, 23.
9. Emo, Landolt u. Börnstein, Tabellen.
10. Lugini, Ann. chim. appl. **1880**, 558. Stockmann, J. prakt. Ch. **1885**, 273; **1890**, 361. Emery u. Benedict, Zentrbl. **1911 II**, 1462.
11. Landolt, Pogg. Ann. **1864**, 545.
12. Renard, Ann. chim. **17**, 303.
13. Klerer, Bull. Soc. chim. **18**, 372. Asseln, Jahresber. Fortschr. d. Chem. **1873**, 1063.
14. S. 4 u. Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette usw., Berlin 1908. S. a. Chemikerkalender.
15. Gorup, Lieb. Ann. **174**, 87.
16. Heintz, Lieb. Ann. **152**, 325.
17. S. a. Müller, Z. anorg. Ch. **1905**, 320.
18. Dumas, Stas, Lieb. Ann. **35**, 158.
19. Herber, Ber. chem. Ges. **11**, 1167.
20. Genaueres s. Lewkowitsch 1; Benedikt-Ulzer 14. Holde, Analyse der Kohlenwasserstofföle u. Fette, Berlin 1918. Einheitsmethoden des Verbandes der Seifenfabr. Deutschlands, Berlin 1910. Die hier angegebene Bichromatmethode ist etwas abgeändert von mir, wie sie sich jahrelang bewährt hat (unveröffentlicht). Einzelheiten der Reinigung s. Holde u. Einheitsmethoden, s. a. Tortelli u. Cecherelli, Chem. Ztg. **1914**, 46ff.
21. Stritar, Z. anal. Ch. **42**, 573. Zeisl u. Fanto, Ztschr. f. Landw. Versuchswesen Österreichs **1902**, 729.
22. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1909.
23. Nachweis kleiner Mengen s. Neuberg u. Mandel, Z. Ver. d. Zuckerind. **1916**, 4 (Z. angew. Ch. **1916 II**, 371). Denigès, Bull. d. Trav. d. l. soc. d. pharm. Bordeaux **49**, 105, Zentrbl. **1909 I**, 1269. S. a. Wolff, Chem. Ztg. **1917**, 608.
24. S. Pharm. Ztg. **1917**, 105. Schmiedel, Chem. techn. Ind. **1917**, Nr. 8. Cantzler u. Spitzgerber, Dtsch. Parfüm. Ztg. **1917**, 63.
25. Mayer, Med. Klinik **1917**, 312.
26. Bachem, Münch. med. Wochenschr. 1917.
27. Mendel, Ther. d. Gegenw. **1917**, H. 2. Stephan, Apoth. Ztg. 365. Lewinsohn, Pharm. Ztg. **394**, 419. Perkaglyzerin: Saalfeld, Münch. med. Wochenschr. **1916**, 810. Dinkler u. Schaumann, Pharm. Ztg. **1916**, 503. S. a. Pharm. Ztg. **1917**. 99.
28. Lange, Chem. techn. Wochenschr. **1917**, 251.
29. Schöttner, Wien. Ber. **1878**, 682; **1879**, 477.
30. Z. ang. Ch. 1919, I, 61.
31. Wolff, Z. ang. Ch. **1919**, 148.

H. Wolff.

Glyzerindinitrat s. Sprengstoffe V, 3, b.
Glyzerinkitt s. Kitte 14.
Glyzerinleim s. ebenda.
Glyzerinnitrate s. Sprengstoffe V, 3.
Glyzerinteer s. Glyzerin.
Glyzerintrinitrat s. Sprengstoffe V, 3, a.
Glyzid, salzsaures, s. Epichlorhydrin.
Glyzinium s. Beryllium.
Gneis, Gneus s. Steine II, J, 23.

Gold, Goldlegierungen und Goldlote.

Gold: latein.: aurum; franz.: or; engl.: gold.

Chemische Natur: Element, Edelmetall. In den Verbindungen tritt es meist dreiwertig, seltener ein- und zweiwertig auf. Zeichen Au. Atomgewicht 197,2 [a]). Im reinen Gold des Handels, dem sog. Feingold, lassen sich stets noch geringe Mengen von Verunreinigungen nachweisen, namentlich Silber, Kupfer, Eisen, ferner Blei, Platin, Palladium, Iridium, Nickel, Arsen, Antimon [b]).

Formen [c]): Allotrope Formen konnten bisher nicht festgestellt werden. Das sog. amorphe und das kolloide Gold, welche man bei chemischen Reduktionen erhält, unterscheiden sich von dem gewöhnlichen nur durch ihre feine kolloide Zerteilung [d]). Sie sind lediglich verschiedene äußere Bildungsformen der gleichen Modifikation. Das gewöhnliche Gold kristallisiert regulär in Oktaedern, Würfeln, Rhombendodekaedern und anderen Formen. Verzerrte Formen, Zwillingsbildungen sind sehr häufig. Spaltbarkeit ist nicht merklich; Bruch hakig. Zusammengeschmolzenes Gold ist kristallinisch. Die Mikrostruktur dichter Massen ändert sich bei der thermischen und mechanischen Bearbeitung. Gewalztes Gold zeigt scheinbar keine kristallinische Struktur; diese tritt erst beim Erhitzen auf Rotglut wieder hervor [e]). In der Natur findet sich gediegenes Gold in Form von Blechen, Blättchen, Drähten, Körnchen usw. Bei der Elektrolyse wird das Gold je nach den Ausscheidungsbedingungen in kristallinischen Platten, in federförmigen Kristallen oder als pulverförmiger Niederschlag erhalten.

E. Groschuff.

Physikalische Eigenschaften.

Schmelzpunkt: 1063° C[1]).

Siedepunkt: Bei Atmosphärendruck über 2200°[2]); im Vakuum beginnt merkliche Verflüchtigung schon bei 700°[3]).

Dichte des im Vakuum destillierten gepreßten Goldes D^{20}_4 = 19,27[4]), bei anderer Herstellung zwischen 19,2 und 19,5 schwankend[5]).

Wärmeausdehnung: Linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen −191° und 17° = 0,0000132[6]), zwischen 17° und 100° = 0,0000143. Zwischen 0° und 520° gilt nach A. Müller[7]) die Beziehung $\frac{l - l_0}{l_0} \cdot 10^6 = 14{,}157\, t + 0{,}002150\, t^2$. Ausdehnung beim Schmelzen beträchtlich.

Wärmeleitung: Bei 18° = 0,700[8]); bei 100° = 0,703 $\frac{\text{g cal}}{\text{Grad. cm. sec.}}$, d. h. 70% von der des Silbers. Bei tiefen Temperaturen[9]).

Spezifische Wärme zwischen 18° und 100° = 0,031[8]), bei −223° = 0,016[10]).

Atomwärme bei 0°: 6,1, bei −223° = 3,16[10]).

Schmelzwärme für 1 kg = 16,3 kcal[11]).

Die *Härte* des Goldes ist eine mittlere; nach der Mohsschen Skala 2,5—3[12]). Gold ist härter als Zinn, weicher als Silber. Absolute Härte nach Auerbach 97 kg/qmm[13]).

Zusammendrückbarkeit = $0{,}7 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{cm}^2}{\text{kg Gew.}}$[14]).

Elastizitätsmodul: 7000—9500 kg/qmm[15]). 1 kg Belastung verlängert einen Golddraht von 1 qmm Querschnitt auf 100 cm Länge um 0,13 mm. Verunreinigungen erniedrigen nach Grüneisen den Elastizitätsmodul.

Torsionsmodul: 2600—3900 $\frac{\text{kg Gew.}}{\text{mm}^2}$[16]). Die Dämpfung von Torsionsschwingungen ist bei 0° und −80° schwächer als bei −196°[17]).

Dehnbarkeit: Gold ist bei Zimmertemperatur das dehnbarste aller Metalle. Es läßt sich zu 0,00009 mm dünnen Blättchen ausschlagen[18]). Gold mit $^1/_{2000}$ Blei ist sehr spröde[19]); auch geringe Beimengungen von Kalium, Wismut, Selen, Arsen, Tellur machen das Gold brüchig. Kleine Zusätze von Silber, Kadmium oder Silizium erhöhen seine Dehnbarkeit[20]), solche von Kupfer, Nickel, Zinn, Zink, Antimon, Iridium vermindern sie[21]). Bei −189° C wird auch reines Gold spröde[22]).

Zerreißfestigkeit eines hart gezogenen Golddrahts von 1 qmm Querschnitt 27 kg (Dehnungsgrenze 13 kg), nach Anlassen 11 kg (Dehnungsgrenze 3 kg)[23]).

Schweißbarkeit: Gold ist das einzige Metall, das nach erfolgtem Ausglühen bei Zimmertemperatur schweißbar ist[24]).

Die *Farbe* des kompakten geschmolzenen Goldes ist charakteristisch glänzend gelb. Gefälltes Gold sieht lehmfarben, mattgelb bis braun aus, je feiner verteilt, desto dunkler, nimmt aber beim Glühen unter Zusammenbacken hellgelbe Farbe und unter Druck auch Metallglanz an. In Wasser sehr fein verteilte Goldniederschläge erscheinen in der Durchsicht blau, Blattgold blau oder grün. Geschmolzenes Gold leuchtet meergrün, Golddampf gelbgrün. Geschmolzenes Gold neigt zur Unterkühlung, entwickelt dann aber plötzlich ein lebhaftes Licht von hellgrüner Farbe (das sogenannte „Blicken", Aufleuchten), indem eine heftige Wärmeentwicklung das Metall wieder bis auf seinen wirklichen Schmelzpunkt erhitzt. Kleine Zusätze von Silber, Kupfer, Wismut, Palladium, Platin verhindern diese Erscheinung nicht, wohl aber schon geringe Mengen von Iridium, Rhodium, Osmium. Über Farbe kolloidaler Goldlösungen[25]).

Das *Spektrum* des Golddampfes[26]) besteht aus einer Reihe von Linien, von denen die bei 0,6278 μ (rot), 0,5838 μ (gelb), 0,5230 μ (grün), 0,4793 μ (blau), 0,4065 μ (violett) im Sichtbaren am charakteristischsten sind.

Das *Reflexionsvermögen* R polierter Goldspiegel beträgt nach Hagen und Rubens[27]) für blaue Strahlen etwa 40%, für grüne 50%, für gelbe 80%, für rote 90%; es ist, wie das Absorptionsvermögen des Goldes A (A = 1−R) im sichtbaren Gebiet nach Messungen von Holborn u. Henning[28]) bis zum Schmelzpunkt des Goldes konstant.

Das *Emissionsvermögen*[28]) des Goldes beträgt im sichtbaren Spektrum nur etwa $^1/_8$ von dem eines vollkommen schwarzen Strahlers.

Brechungsexponent[29]) für rotes Licht 0,38, für blaues Licht 1,00. Über Absorptionsindex[30]).

Über Herstellung dünner Goldspiegel auf Glas durch Kathodenzerstäubung[41]). Doppelbrechung in solchen[31]).

Elektrische Leitfähigkeit reinen Goldes[32]) bei 18° = 41,3 . 10⁴, bei 100° = 32,1 . 10⁴, gleich 68% von der des Silbers. Ein Draht aus reinem Gold von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge hat bei 18° einen Widerstand von etwa 0,024 Ω. Widerstandszunahme für 1° Temperaturerhöhung zwischen 0° und 100° im Mittel 3,98‰. Ein weicher reiner Golddraht von 1 Ω Widerstand bei 0° zeigt nach Holborn bei −192° 0,2375 Ω, bei −78° 0,6955 Ω, bei +100° 1,3982 Ω, bei +200° 1,8087 Ω, bei +300° 2,2350 Ω, bei +400° 2,6798 Ω, bei +500° 3,144 Ω[33]). Beim Schmelzen des Goldes fällt seine Leitfähigkeit um mehr als die Hälfte[34]). Geringfügige Verunreinigungen vermindern das Leitvermögen und den Temperaturkoeffizienten besonders bei sehr tiefen Temperaturen beträchtlich[35]). Leitvermögen bei sehr

tiefen Temperaturen[36]). Über Leitfähigkeit dünner Schichten[37]).

Magnetische Eigenschaften: Gold ist schwach diamagnetisch. Spez. magn. Suszeptibilität nach Königsberger = $-3{,}1 \cdot 10^{-6}$ [38]). Über thermomagnetische Eigenschaften[39]), Halleffekt[40]).

Verhalten bei Stromdurchgang in Gasen und im Vakuum: Als Elektrode in evakuierten Entladungsröhren zerstäubt Gold besonders stark, wenn es als negative Elektrode (Kathode) dient, und zwar stärker als fast alle anderen Metalle[41]). Über Lichtbogen zwischen Goldelektroden[42]).

Thermoelektrische Eigenschaften: Die Thermokraft von Gold gegen Platin beträgt für t = 100° = +0,7 Millivolt[43]). Über Verwendung von Gold-Silber-Thermoelementen in sehr tiefen Temperaturen[44]). Wird positiv geladenes Gold in verdünnten Gasen auf Rotglut erhitzt, so verliert es seine Ladung[45]).

Der *lichtelektrische Effekt* im Vakuum ist bei Gold sehr gering[46]); in elektrolytischen Lösungen bedecken sich Goldanoden und Goldkathoden bei Stromdurchgang mit einer lichtempfindlichen Schicht[47]).

Elektrochemische Eigenschaften: Gold läßt sich aus mannigfachen Lösungen als zusammenhängender Überzug auf anderen Metallen elektrolytisch abscheiden; jedoch muß die Stromdichte gering und die Spannung so niedrig bleiben, daß kein Wasserstoff abgeschieden wird[48]). Vorschrift für Kaltvergoldung[49]): Wasser: = 1 L; gelbes Blutlaugensalz 15 g; Natriumkarbonat, kalz. 15 g; Goldchlorid 2,65 g. Stromdichte: = 0,1 A/qdcm. Badtemperatur 15 bis 20° C. Stromausbeute 99%. Theoretische Niederschlagsmenge auf die Amperestunde 2,453 g. Niederschlagsstärke in 1 h = 0,00127 mm. Anoden: Kohlenanoden von gleicher Fläche wie die zu vergoldenden Waren. Über Löslichkeit von Goldanoden in zyankalischen Goldbädern[50]). Über Polarisation an Gold[51]).

Verhalten gegen Kathodenstrahlen, Radium- und Röntgenstrahlen: Nach Benoist und Holtsmark absorbiert Gold auf die Masseneinheit die Röntgenstrahlen je nach deren Härte 29—35 mal stärker als Aluminium[52]). Beim Durchgang von Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen entsteht eine neue Sekundärstrahlung[53]). Über Absorption und Geschwindigkeitseinbuße, welche Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Goldfolien erfahren[54]). Geschwindigkeitsverlust von α-Strahlen in Gold[55]). Über das Hochfrequenzspektrum (Röntgenstrahlenspektrum) des Goldes[56]). Durchgang von Kanalstrahlen[57]).

Schallgeschwindigkeit etwa 2100 m/sec.[58]).

Bearbeitbarkeit[59]): A. Mechanische Bearbeitung: Die Verarbeitung des reinen Goldes wird durch seine außerordentliche Geschmeidigkeit ungemein erleichtert. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Goldfabrikaten dienen in der Regel gegossene Goldbarren (sog. Zaine oder Plansche). Zu ihrem Guß wird reines Gold mit ev. Zusätzen (s. Goldlegierungen) in einem innen mit Borax ausgeriebenen geräumigen Ton- oder Graphittiegel geschmolzen, etwas über den Schmp. bis zum Spielen der Schmelzmasse (dem sog. Blick) erhitzt und in zischwarme, mit Talg ausgestrichene Gefäße, Eingüsse genannt, zu Platten oder Stäben ausgegossen.

Aus den Stäben gewinnt man durch Auswalzen mit der Drahtwalze und anschließendes Durchziehen durch Zieheisen und Diamantziehsteine Golddrähte in verschiedenster Stärke bis zu Haardraht von 0,015 mm herab, indem man das allmählich hart werdende Gold von Zeit zu Zeit ausglüht. Will man noch dünnere Golddrähte von wenigen Tausendstel Millimeter Dicke herstellen, so umschweißt man nach dem Verfahren von Wollaston einen dünnen Golddraht mit einer starken Silberhülle, zieht das Ganze zu entsprechender Feinheit aus und löst die Silberhülle von der Goldseele mit Salpetersäure ab[59]). Bleche und dünne Goldfolien werden aus den Gußplatten durch kaltes Auswalzen zwischen polierten Stahlwalzen gefertigt und in der Goldschlägerei durch Schlagen mit dem Hammer zu außerordentlich dünnen Blättchen (von 0,00009 mm Stärke), dem Blattgold (Goldschaum), weiter ausgetrieben[60]), wobei die zu schlagenden Goldfolien zunächst zwischen Pergamentblätter, zuletzt zwischen Goldschlägerhäutchen (die dünne Oberhaut des Rinderblinddarms) geschichtet werden. Aus runden Platten zieht man unter anderem durch halbkugeliges Vertiefen und Durchlochen, Aufweiten und Strecken fugenlose (auch dublierte) Röhren und Trauringe[61]). Über den Guß und die Bearbeitung künstlerischer Goldgeräte s. [62]).

Im Gegensatz zu anderen Edelmetallen läßt sich Gold mit Gold und anderen Metallen nicht nur verlöten und verschweißen (dublieren[61]), sondern ausgeglüht auch im erkalteten Zustande mit anderen Goldteilen durch Hammerdruck vereinigen, indem die Goldkristalle sich beim Erhitzen isolieren. Diese wertvolle Eigenschaft wird in der zahnärztlichen Technik zum Füllen der Zähne mit Gold benutzt[63]). (Füllmaterial: Goldfolien von $^1/_{80}$—$^1/_{800}$ mm Dicke oder elektrolytisch niedergeschlagenes Kristallgold.) In der Goldschmiedetechnik formt man aus dem durch Oxalsäure niedergeschlagenen Gold durch Pressen

Scheiben und Medaillen [64]). Metallkompositionen, bei denen eine dünne Goldschicht von hohem Feingehalt auf eine stärkere Unterschicht von geringerwertigem Metall aufgelegt oder -geschweißt ist, bezeichnet man als Dublee. Bei Silber-Dublee dient eine Silberplatte, bei gewöhnlichem Dublee eine Tombak- oder Kupferschicht als Grundmetall. Kupfer wird vor der Dublierung erst mit Goldchloridlösung bestrichen.

B. Oberflächenbearbeitung. Zum Vergolden von Holz, Stein, Leder oder Tapeten dient das Blattgold. Metallwaren werden entweder durch Aufpressen von Goldfolie (Plattieren) oder durch Aufstreichen von Goldamalgam und nachfolgendes Erhitzen vergoldet (Feuervergoldung) [65]), oder galvanisch nach vorheriger Versilberung oder Verkupferung mit einer dünnen Goldschicht überzogen [49]). Hartgoldniederschläge erzielt man nach DRP. 298 687 (Tesdorf, Kiel) durch Elektrolyse in sauren Goldbädern, nachdem das Grundmetall vorher in einem zyankalischen Goldbade schwach vergoldet ist. Über Vergoldung „leonischer Drähte“ zu Gespinnsten [66]), Einbrennen leitender Grundschichten auf Glas, Porzellan [67]). Hauchdünne, billige Goldschichten auf kleine Bijouterieartikeln aus Kupfer, Tombak, Messing erhält man ohne Stromquelle durch einige Sekunden dauerndes Eintauchen in folgende zum Kochen gebrachte Lösung: [68]) Wasser 1 L, Natriumphosphat 6 g, Ätznatron 1 g, neutrales Natriumsulfit 3 g, Zyankalium 10 g, Chlorgold 0,6 g. (Nach Vergoldung mit viel Wasser nachspülen und trocknen). Einen goldähnlichen Ton auf ganz billigen Massenartikeln erreicht man durch Eintauchen in eine kochende Lösung von 150 g Ätznatron und 50 g Kupferkarbonat in 1 L Wasser [69]). Die Feuervergoldung gilt ihrer Dichtigkeit und ihres leuchtenden Schmelzes wegen, der mit der galvanischen Vergoldung nicht erreicht werden kann, als edelste Form der Vergoldung, obgleich ihr neben der gesundheitsschädlichen Anwendung der Übelstand anhaftet, daß sie die Modellierung abschwächt, weil die weiche Goldmasse sich beim Schmelzen in die Vertiefungen zieht, und daß die der Berührung und Abnutzung ausgesetzten Kanten und Höhen von Reliefs im Gegensatz zur galvanischen Vergoldung schwächer bedeckt sind. (Französische Bezeichnung für feuervergoldetes Silber: vermeil) [65]). Teilvergoldung (Ziervergoldung) wird entweder durch teilweises Abdecken des zu vergoldenden Grundes oder durch Aufhämmern (Tauschieren) von dünnen Goldornamenten auf gerauhtes härteres Material oder Einhämmern in vertiefte Muster (Damaszieren) erzielt [65]). Über Anreibevergoldung [70]).

Wo man den wirkungsvollen Glanz des Goldes voll hervortreten lassen will, werden die Goldgegenstände poliert [71]). Dieses „Glänzen“ geschieht bei Feingoldgegenständen in der Regel mit Polierstahl (Polierstein) und venetianischer Seifenlösung, nachdem die Waren durch Glühen und Ablöschen in Salzsäure vorher „brüniert“ worden sind. Niedriger legierte Goldwaren poliert man nach Feinschleifen der Oberfläche zuerst mit Tripel und Öl, zum Schluß mit Polierrot. Gleichmäßig matte Oberflächen werden durch Bürsten, Sudbrennen oder Elektrolyse erzeugt, Färbungen des Goldes durch Legierung mit anderen Metallen (s. Goldlegierungen), durch Abkochen in „Färbebädern“ erhalten oder durch Elektrolytbäder erzielt, in denen der Vergoldungsflüssigkeit Versilberungs- oder Verkupferungslösung in passender Menge zugesetzt ist, oder indem durchscheinende Niederschläge in geeigneter Farbe und Reihenfolge aufeinander niedergeschlagen werden [72]).

Als Putzmittel [73]) für unpolierte Goldwaren ist ausgeglühter Kienruß, in ein weiches Putzleder verrieben, geeignet; bei Reparaturen und gefärbtem Gold benutzt man warme, mit Ammoniak versetzte Seifenlösung, mit der man, ev. nach Zufügen feiner Schlämmkreide, die zu reinigenden Teile abbürstet. Oder man legt die angelaufenen Gegenstände vorher in erwärmte 6%ige Zyankaliumlösung (giftig!) oder in eine Auflösung von 60 g Chlorkalk, 60 g Natriumbikarbonat und 30 g Kochsalz in 1 L kochendem Wasser.

Über elektrolytische Entgoldung von Bijouterieartikeln durch anodisches Einhängen s. [74]).

Goldlegierungen [75]). Infolge der sehr geringen Härte des reinen Goldes eignet sich Feingold wenig zu Münzen oder solchen Geräten und Schmucksachen, die im Gebrauch einiger Beanspruchung ausgesetzt sind. Auch läßt sich reines Gold seiner starken Zusammenziehung beim Erstarren wegen schlecht in komplizierte Formen vergießen. Man schmilzt deshalb das Gold, zugleich auch, um es wohlfeiler zu machen, mit anderen Metallen in einem mit Boraxpulver ausgeriebenen, überdeckten Tiegel zusammen, (legiert es), vorzugsweise mit Kupfer (rote Karatierung) oder mit Silber (weiße Karatierung) oder mit Kupfer und Silber zugleich zu gemischter Karatierung. Es ist jedoch erforderlich, hierzu sehr reine Metalle zu verwenden, da Verunreinigungen die mechanischen Eigenschaften erheblich stärker als bei

Silberlegierungen verschlechtern. Unreines Gold muß man daher erst durch Schmelzen mit Salpeter läutern. Bei der Wertbestimmung derartigen legierten Goldes diente früher ½ Pfund feines Gold = 1 M. als Einheit; man teilte diese in 24 Karat und jedes Karat in 12 Grän. Hieran anknüpfend drückt man im gewerblichen Verkehr teilweise den Goldgehalt noch nach Karat aus, indem man reines Gold als 24 karätig und Goldlegierungen, welche in 24 Gewichtsteilen 14 oder 18 Gewichtsteile Feingold enthalten, als 14 bzw. 18 karätig bezeichnet. Im neueren Sprachgebrauch wird jedoch im deutschen Reiche der Feingehalt des legierten Goldes nach Tausendsteln berechnet, indem angegeben wird, wieviel Teile Gold in 1000 Teilen der Mischung vorhanden sind. Die deutschen Goldmünzen, welche aus 900 T. Gold und 100 T. Kupfer bestehen, sind also $^{900}/_{1000}$ fein (Gewicht einer Krone (10 M) = 3,982 g).[76])

Über Umrechnung von Karat in Tausendstel s. die folgende Tabelle:

1	Karat	=	41,67	Tausendstelteile
2	„	=	83,33	„
3	„	=	125,00	„
4	„	=	166,67	„
5	„	=	208,33	„
6	„	=	250,00	„
7	„	=	291,67	„
8	„	=	333,33	„
9	„	=	375,00	„
10	„	=	416,67	„
11	„	=	458,33	„
12	„	=	500,00	„
13	„	=	541,67	„
14	„	=	583,33	„
15	„	=	625,00	„
16	„	=	666,67	„
17	„	=	708,33	„
18	„	=	750,00	„
19	„	=	791,67	„
20	„	=	833,33	„
21	„	=	875,00	„
22	„	=	916,67	„
23	„	=	958,34	„
24	„	=	1000,00	„

Nach Reichsgesetz vom 16. Juli 1884[77]) dürfen Goldwaren in jedem Feingehalt angefertigt und feilgehalten (jedoch nicht im Hausierhandel vertrieben) werden; auch dürfen Schmucksachen in jedem Feingehalt gestempelt werden. Ausgenommen sind jedoch goldene Geräte einschließlich Uhrgehäuse, bei denen der Feingehalt nur in 585 und mehr Tausendsteln angegeben werden darf. Der Goldstempel muß enthalten: die vom Sonnenzeichen[78]) umgebene Reichskrone, die Feingehaltsangabe in Tausendsteln und die Firma oder deren Schutzmarke. Gold, welches den zum Verarbeiten gesetzlich vorgeschriebenen Feingehalt hat, heißt Probegold. Über den Feingehalt ausländischer Goldmünzen s. [79]).

Besondere Goldlegierungen, geordnet in alphabetischer Reihenfolge der Zusätze:

1. Gold-Aluminium (Au + Al)[80]). Wird zu zahnärztlichen Goldloten benutzt (s. Goldlote), ist ferner enthalten im „Nürnberger Gold", einer gegen Atmosphärilien beständigen, goldähnlichen Legierung aus 90% Kupfer; 7,5% Aluminium; 2,5% Gold. Eigenartig ist die Schmelzkurve des Goldaluminiums. Die Legierung Al_2Au (78,5% Gold + 21,5% Aluminium schmilzt nach Heycock und Neville bei 1060°, die eutektische Mischung von 96,3% Gold mit 3,7% Aluminium dagegen bei 527° C. Die Legierung mit 10% Al ist weiß, mit 21,5% purpurn.

2. Gold-Antimon (Au + Sb)[81]). Antimonzusätze dienen bei Goldloten und Gußgold zur Schmelzpunkterniedrigung. (76% Au + 24% Sb: Schmp. 360° C.) Eine Legierung von 9 T. Au + 1 T. Sb ist weiß, von porzellanähnlichem Bruch und sehr spröde.

3. Gold-Blei (Au + Pb)[82]). Die Legierungen sind sehr spröde und hart. 85% Bleigehalt ergeben niedrigsten Schmp. = 215° C und gute Politurfähigkeit.

4. Gold-Kadmium (Au + Cd)[83]). Kadmium findet als Leichtflüssigkeit ergebender Zusatz zu Goldloten für Schmuckstücke besonders da Verwendung, wo Goldgehalt und Farbe des Lots der Grenzkontrolle wegen mit dem Stück übereinstimmen sollen, der Schmp. des Lots aber notwendig niedriger sein muß[84]). Für zahntechnische Arbeiten ist jedoch Kadmiumzusatz nach Fenchel zur Herabsetzung der Schmelztemperatur weniger geeignet, weil das bei 763° C bereits siedende Kadmium beim Löten leicht überhitzt wird und dann im Lot Porositäten erzeugt.

5. Gold-Eisen (Au + Fe)[85]), bis 70% Gold noch annähernd wie Eisen gefärbt. Die Legierung mit 11 T. Au + 1 T. Fe ist gelblichgrau, sehr dehnbar, hart. Stahl wird durch Goldzusatz in seiner Güte nicht verbessert.

6. Gold-Iridium (Au + Ir)[86]). Gold, welches kleine Reste von auskristallisiertem Iridium infolge fahrlässiger Reinigung enthält, ist für Goldschmiedearbeiten sehr ungeeignet, weil die eingesprengten Iridiumkriställchen ihrer überaus großen Härte wegen nicht nur das Feilen und Polieren äußerst erschweren, sondern auch bei feineren Treibarbeiten das Goldgefüge zerreißen, selbst wenn das Gold an sich nicht spröde ist. Die Goldschmiede verarbeiten deshalb lieber das von solchen

Iridiumverunreinigungen freiere englische gemünzte Gold (Sovereigns).

6. Gold-Kupfer (Au + Cu)[87]) bildet Mischkristalle ohne Eutektikum. Kupfer wird zum Gold zur Erzielung größerer Härte und rötlicher Farbe zugesetzt. Die deutschen Goldmünzen enthalten 10% Kupfer, 90% Gold. Man muß jedoch die Schmelze, um homogene Legierungen zu erhalten, wegen der langsamen Lösung des Kupfers im Gold, besonders für zahnärztliche Zwecke sehr lange flüssig erhalten, da Legierungen mit freiem Kupfer sich trotz hohen Goldgehalts im Munde verfärben. Auch empfiehlt sich, um die Geschmeidigkeit nicht zu beeinträchtigen, ein langsames Abkühlen. Da nach Kurnakow und Zemczuczny 20,4 karätige Legierung (82% Au + 18% Cu) den niedrigsten Schmp. aller Mischungen hat (etwa 885°), kann man eine 14 karätige Goldkupferlegierung mit einer 20 karätigen löten, aber nicht umgekehrt. Dichte von Goldlegierungen verschiedenen Feingehalts nach Hoitsema:

‰ Au	917	833	750	583	250
D^{15}	17,35	15,86	14,74	12,69	10,035

Goldkupferlegierungen von 580 bis 600 Feingehalt sind spröde und werden deshalb noch mit $^{60}/_{1000}$ Zink versetzt. 8 karätiges Blaßgold besteht aus 8 T. Feingold $10^2/_3$ T. Rauschgold (Messing) und $5^1/_3$ T. Kupfer. Über Nürnberger Gold s. Goldaluminium.

7. Gold-Mangan (Au + Mn)[88]).

8. Gold-Nickel (Au + Ni)[89]). Der dem Nickel eigentümliche magnetische Umwandlungspunkt bei 323° C ist auch bei 90% Goldgehalt noch merklich.

Goldlegierungen mit Nickel, Kobalt, Eisen eignen sich nach einem Patent von Richter & Co., Pforzheim, zum Ersatz der weißen Gold-Palladiumlegierungen. Über Goldkupferlegierungen [90]).

9. Gold-Palladium (Au + Pd)[91]). Eine Legierung aus 72 T. Feingold, 44 T. Feinsilber, 92 T. Kupfer und 24 T. Palladium von bräunlichroter Farbe wird ihrer Härte, Feinkörnigkeit, Politurfähigkeit und geringen Reibung wegen an Stelle von Edelsteinen zum Ausfüttern der Zapfenlöcher in Uhren benutzt [92]).

10. Gold-Platin (Au + Pt)[93]). Goldplatinlegierungen fanden bereits vor dem Kriege für chemische Zwecke als billigerer, allerdings bei weitem nicht so temperaturbeständiger Ersatz von Platin vielfache Verwendung. Ihre Härte ist bis zu 25% Platingehalt etwa gleich der des reinen Platins. In der Zahntechnik werden durch einen 4%igen Zusatz von Platin Goldlegierungen für Klammern und Kronen von höherer Elastizität und Zähigkeit gewonnen. Die Mischung erfolgt hierfür außer durch Schmelzen durch Mischen der Folien mit dem Plombierhammer [94]).

Gold-Quecksilber (Au + Hg) s. unter Amalgame.

11. Gold-Silber (Au + Ag)[95]). Silber ist mit Gold leicht in allen Verhältnissen zu einer auch beim Erstarren homogen bleibenden Legierung mischbar. Die spezifische Festigkeit wird durch den Silberzusatz wesentlich erhöht; der Schmp. der Goldsilberlegierungen ist bis zu 50% Silbergehalt gegen Gold nur unwesentlich erniedrigt (bei 60% Silber, 40% Gold immer noch 1039° C), so daß diese Legierungen für zu lötendes Gold vorzüglich geeignet sind. Ihre für manche Zwecke zu helle Farbe (blaßgelb, grünlich bis weiß) kann man durch Kochen in Salpetersäure von 1,25 spez. Gew., welches das Silber aus der Oberfläche löst, dunkler gestalten. Bei 2 T. Au + 1 T. Ag ist das Gemisch am härtesten. Verunreinigungen verschlechtern besonders bei höherem Feingehalt die mechanischen Eigenschaften erheblich.

Dichte von Goldsilberlegierungen verschiedenen Feingehalts nach Hoitsema:

‰ Au =	916	879	843	750	667	583	500	417	333	250
D^{15} =	18,041	17,54	16,96	16,03	15,07	14,24	13,60	13,00	12,38	11,78

12. Gold-Silber-Kupfer (Au + Ag + Cu)[96]). Legierungen von Gold mit Silber und Kupfer finden im Edelmetallgewerbe und in der Zahntechnik ihrer vorzüglichen Eigenschaften und Farbenabstufungen wegen u. a. auch zu Blattgold vielfache Verwendung.

Eine 14 kar. hochgelbe Leg. erhält man z. B. aus 14 T. Feingold, 6 T. Feinsilber, 4 T. Kupfer,
„ 14 „ rötl.-gelbe „ „ „ „ „ 14 „ „ , 3 „ „ , 7 „ „ ,
„ 14 „ rotgelbe „ „ „ „ „ 14 „ „ , 1 „ „ , 9 „ „ ,

16 T. Feingold mit 2 T. Feinsilber und 6 T. Kupfer legiert, ergeben ein sehr hartes und elastisches, zu Federn gut geeignetes Gold. Für zahnärztliche Arbeiten empfiehlt Fenchel, zuerst das Kupfer mit Silber zu legieren, l nge auf dem Schmp. zu erhalten, dann ab uschrecken und dann erst das Gold zuzusetzen.

Über Gold-Silber-Nickellegierungen [97].

13. Gold-Wismut (Au+Bi)[98], Wismut erniedrigt gleich Kadmium den Schmp. von Goldlegierungen erheblich.

14. Gold-Wolfram (Au + W)[99].

15. Gold-Zinn (Au + Sn)[100]. Zinn bildet nach Fenchel wegen seines hohen Sp. (etwa 1450°) und seiner starken Schmp.-erniedrigung einen vorzüglichen Zusatz zur Gewinnung niedrig schmelzender Goldlote. 96% Gold + 4% Zinn schmelzen bei 950° C; 81% Gold + 19% Zinn bei 280° C; doch ist diese letzte Legierung ohne weitere Zusätze etwas dickflüssig und spröde.

16. Gold-Zink (Au + Zn)[101]. Die Zinklegierungen mit 65%—85% Gold eignen sich ihrer rötlichen Farbe, sowie ihres niedrigen Schmp. wegen (etwa 700° C) als Beimengung zu Loten. Gemische mit 60%—39% Gold liefern glänzende, glasige Bruchflächen von silberweißer Farbe und großer Politurfähigkeit. Eine Legierung mit 63,5% Goldgehalt (Schmp. 650° C) ritzt Gußstahl.

Zu genauen Zusammensetzungen soll das Gold in kleinen Teilen in das geschmolzene Zink eingebracht werden, um Zinkverluste durch Verdampfung zu vermeiden.

Goldlegierungen mit sehr geringen Volumenänderungen s. [102].

Farbige Goldlegierungen (à quatre couleurs)[103] für Juwelierarbeiten, nach Pritzlaff S. 38[59]).

Grün: 3 T. Feingold + 1 T. Feinsilber oder 750 T. Feingold + 166 T. Feinsilber + 84 T. Kadmium.

Bläulich-grün: 1 T. Feingold + 1 T. Feinsilber.

Gelblich-grün: 790 T. Feingold, 125 T. Feinsilber, 125 T. Kadmium.

Grau: 3—4 T. Feingold und 1 T. Stahl.

Bläulich-grau: 1—3 T. Feingold und 1 T. Stahl.

Weißlich grau: 1 T. Feingold und 3—4 T. Eisen. Vgl. auch Gold-Nickel.

Hochrot: 1 T. Feingold und 1—2 T. Kupfer, mit Weinstein und gepulverter Holzkohle, jedoch wenig Borax als Decke geschmolzen.

Bräunlich-rot: 72 T. Feingold, 44 T. Feinsilber, 92 T. Kupfer und 24 T. Palladium.

Goldlote: Als Fluß- und Bindemittel benutzt man neben Borax, der, mit Wasser zu milchähnlicher Flüssigkeit verrieben, samt dem in kleine Stücke (Paille) geteilten Lot auf die zu lötenden, blankgeschabten Stellen aufgetragen und vorsichtig bis zum Fließen des Lotes erhitzt wird, auch fertige Lötmittel, wie z. B. „Fluoron" von Dr. Wieland, Pforzheim.

1. Goldlote für gelbliche Goldschmuckwaren, nach Pritzlaff S. 80, 81 [59]) aus legiertem Gold bereitet:

Für 22 karätiges Gold: 24 T. 22 kar. Gold, 2 T. Feinsilber, 1 T. Kupfer,
„ 18 „ „ : 9 „ 18 „ „ , 2 „ „ , 1 „ „ ,
„ 14 „ „ : 3 „ 14 „ „ , 2 „ „ , 1 „ „ ,
„ 8 „ „ : 1 „ 14 „ „ , 1 „ weiches Silberlot.

2. Goldlot für Rot- oder Blaßgold $^{585}/_{1000}$ fein: 1 Doppelkrone (20 M.) = 8 g, Feinsilber 2,4 g, Kupfer 1 g, Schwarzmessing 1 g.

3. Kadmiumlote für Goldwaren gleichen Feingehalts: für $^{585}/_{1000}$ fein = 14 karät. Gold: 585 T. Feingold, 114 T. Silber, 186 T. Kupfer, 115. T Kadmium; für $^{750}/_{1000}$ = 18 karät. Gold: 750 T. Feingold, 30 T. Silber, 100 T. Kupfer, 120 T. Kadmium.

4. Platinlot zur Verlötung von Platin mit 18 karät. Gold: 1,56 g Feingold, 0,7 g Feinsilber, 0,3 g reines Kupfer.

5. Aluminiumgoldlote für Zahngebisse: 3 T. Gold; 0,17 T. Platin, 2 T. Silber, 10 T. Aluminium.

6. Goldlote oder Gußgold nach Fenchel[104]) für zahnärztliche Zwecke:
a) $^{800}/_{1000}$ fein (19,2 karätig) Schmp. 650° C: 80 T. Gold und 4 T. Zinn verschmelzen, dann 12 T. Messing und 4 T. Kupfer zusetzen.

b) $^{560}/_{1000}$ fein (14 karätig); Schmp. 500° C: 56 T. Gold, 3 T. Zinn, 5 T. Silber, 36 T. Messing.

c) sehr leichtflüssiges Lot für $^{750}/_{1000}$ fein (18 Karat); Schmp. 400° C; 75 T. Gold, 14 T. Zinn, 11 T. Messing.

Goldähnliche Legierungen:

Blattgold, unechtes: 77—85% Kupfer; 23—15% Zink.
Mannheimer Similor: 84% Kupfer; 7% Zinn; 9% Zink.
Goldkupfer (Chrysokalk): 95—96% Kupfer; 4—5% Zinn; 0—1% Zink.
Französisches Gold (Oreide): 68,2% Kupfer; 0,5% Zinn; 31,1% Zink; 0,2% Eisen.
Pariser Talmigold: 90% Kupfer; 9% Zink; 1% Gold.
Nürnberger Gold: 90% Kupfer; 7,5% Aluminium; 2,5% Gold.
Japanische Goldlegierung Shaku-do: 90—99% Kupfer; 10—1% Gold.
Musiv-Gold, Mosaisches Gold } 65% Kupfer, 35% Zink.
Musivgold zum Bronzieren: Zinnsulfid (SnS_2)

C. Müller.

Chemische Eigenschaften.

Verhalten gegen Gase[105]: Gasförmiger Sauerstoff oder Ozon wirkt auf Gold bei keiner Temperatur chemisch ein; doch wird Sauerstoff von Gold bei etwa 450° in geringer Menge absorbiert. Dagegen oxydiert naszierender oder in Form von Superoxyden vorhandener Sauerstoff. Von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd werden beim Erhitzen geringe Mengen absorbiert, beim Erhitzen in Luft vorzugsweise Stickstoff. Fluor greift Gold bei 300° an; das entstandene Fluorid wird bei höherer Temperatur wieder zersetzt. Trocknes Chlorgas reagiert mit Gold bei 150° nur wenig, stärker bei 200°, flüssiges Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, heftig bei 100°. Oberhalb 300° bleibt das Gold unverändert. Brom verhält sich ähnlich. Jod reagiert zwischen 50° und seinem Schmp., in ätherischer Lösung (besonders im Sonnenlicht) schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch feuchten Schwefelwasserstoff wird Gold oberflächlich mit Sulfid bedeckt und läßt sich dann nicht mehr amalgamieren. Schwefeldioxyd wird zwar in der Hitze zersetzt, aber ohne daß das Gold dabei angegriffen wird.

Verhalten gegen Wasser[105]: Bei Abwesenheit oxydierender Stoffe ist Gold in Wasser nicht merklich löslich. Aus schwachen Goldsalzlösungen kann es noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 000 als Metall niedergeschlagen werden.

Verhalten gegen sonstige Stoffe[105]: Außer in Quecksilber löst sich Gold noch in zahlreichen anderen Metallen unter Bildung von leichtschmelzenden Legierungen auf. Auch mit Arsen vereinigt es sich zu einer leichtschmelzenden Verbindung. Phosphor läßt sich über Gold destillieren, ohne dieses anzugreifen; erst bei 400° findet eine Reaktion statt, bei der das Gold grau wird und sich aufbläht. Bei weiterem Erhitzen wird das entstandene Phosphid wieder zersetzt. Geschmolzenes Gold nimmt Kohlenstoff auf, der sich aber beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet. Ähnlich verhält sich Silizium. Mit Schwefel und Selen vereinigt sich Gold nicht direkt; doch bildet sich beim Kochen mit Schwefel und Wasser, ähnlich wie mit feuchtem Schwefelwasserstoff, oberflächlich eine dünne Sulfidschicht, so daß es sich nicht mehr amalgamieren läßt. In Tellurdampf bildet sich Goldtellurid.

In Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure von Zimmertemperatur ist Gold erst bei Gegenwart oxydierender Stoffe merklich löslich. Beim Kochen werden in diesen Säuren nur sehr geringe Spuren gelöst; ein Teil des Goldes wird mechanisch losgerissen und in der Flüssigkeit suspendiert. In konz. Selensäure löst sich Gold bei 300° auch in Abwesenheit oxydierender Stoffe zu Goldselenat. In Königswasser und anderen Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, sowie in Chlor- und Bromwasser löst es sich schon in der Kälte. Auch durch manche leicht reduzierbare Chloride, Bromide, Jodide, Oxyde und Superoxyde, Sulfide und Polysulfide wird Gold beim direkten Erhitzen an der Luft oder beim Erwärmen der wäßrigen oder ätherischen Lösung angegriffen. Durch schmelzende Alkalien wird Gold im allgemeinen auch bei Luftzutritt kaum angegriffen, dagegen durch schmelzenden Salpeter und schmelzende Alkalisuperoxyde. Gemische der wäßrigen Lösungen von Kochsalz, Salpeter, Alaun (menstruum sine strepitu des Altertums) lösen Gold. Zyankaliumlösungen wirken nur bei Luftzutritt oder Gegenwart oxydierender Stoffe lösend auf Gold ein; Belichtung, zahlreiche organische Stoffe (dagegen nicht Äther), ferner Ammoniumsulfat befördern die Reaktion. Auch in Ferri- und in Ferrozyankaliumlösung, sowie in Zyanwasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff ist Gold löslich.

Kolloidchemisches Verhalten[106]: Aus stark verdünnten Goldsalzlösungen (1 : 1000) wird das Gold durch manche Reduktionsmittel in fein zerteilter, kolloider Form erhalten, ebenso durch elektrische Zerstäubung. Die dabei erhaltenen kolloiden Lösungen sind je nach der Darstellungsweise blau, violett, tiefrot, hellrot[107]. Die roten Flüssigkeiten enthalten das Gold in feinerem Zustand, als die blauen und violetten. Im elektrischen Stromgefälle wandern die Goldteilchen zur Anode. Elektrolyte fällen das Gold in Form schwarzer, brauner und rotbrauner pulveriger Niederschläge aus; am wirksamsten sind Bariumchlorid und Zinkchlorid. Das gefällte Gold kann in vielen Fällen in reinem Wasser wieder aufgelöst werden. Durch Quecksilber wird es im Gegensatz zum kompakten Gold nicht amalgamiert. Gegenwart anderer Kolloide (z. B. Leim, Gelatine, Gummi) erhöhen die Beständigkeit der Goldlösungen. Auch in (Cassius) Goldpurpur[108] und Rubinglas ist metallisches Gold in kolloider Form enthalten. Kolloides Gold hat die Eigenschaften eines substantiven Farbstoffes; es fixiert sich wie Kongorot aus wäßriger Lösung direkt ohne Beize auf Baumwolle; ferner bildet es mit Tonerde einen Farblack.

Katalytische Erscheinungen: Gold, besonders Goldsol, zersetzt Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung; die Zersetzung wird durch wenig Alkali-Quecksilber-

chlorid begünstigt, durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, konz. Alkali, Zyankalium und Schwefelnatrium gehemmt[109]). Die Zersetzung von Wasser durch Magnesium wird durch Aktivierung mit Gold stürmisch[110]). Schwefeldioxyd wird in Schwefelsäureanhydrid und Schwefel zersetzt[111]). Der oxydationsbegünstigende Einfluß des Goldes ist geringer, als der der Platinmetalle. Kolloides Gold wirkt aktivierend auf die Stickstoff- und Harnsäureausscheidungen im Tierkörper und übt einen günstigen Einfluß auf die Prozesse aus, welche bei der Pneumonie zur Heilung führen[113]).

Materialprüfung: 1. Prüfung von Gold auf Reinheit[114]). Reines Gold (ausgewalzt oder in Pulverform) erleidet beim Kochen mit reiner Salpetersäure keine Gewichtsveränderung und löst sich in Königswasser klar und ohne Rückstand auf. Ein Silbergehalt gibt sich durch eine weiße Fällung auf Zusatz von Salzsäure zur salpetersauren Lösung zu erkennen; beim Auflösen in Königswasser bleibt Chlorsilber zurück, Iridium bleibt als grauer Rückstand in Königswasser, während Platin sich löst und mit Chlorammonium oder Chlorkalium nach dem Abdampfen und Verdünnen mit Alkohol als unlösliches gelbes Salz nachgewiesen wird. Kupfer gibt sich durch Blaufärbung der salpetersauren Lösung beim Übersättigen mit Ammoniak zu erkennen. Zum Nachweis eines Palladiumgehaltes schmilzt man das Gold wiederholt mit Kaliumbisulfat und laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus; ein gelblichweißer Niederschlag auf Zusatz von Zyanquecksilber oder eine braungelbe Färbung durch Schwefelwasserstoff, die durch Schwefelammonium nicht verschwindet, deutet auf Palladium. Zeigt Blattgold beim Übergießen mit Schwefelwasserstoffwasser Bräunung oder Schwärzung oder die mit dem Gold erwärmte Salpetersäure nach dem Übersättigen mit Ammoniak blaue Färbung, so ist es für pharmazeutische Zwecke (Überziehen von Pillen) unbrauchbar[115]). Prüfung verschiedener Vergoldungsflüssigkeiten s.[116]). — Quantitative Goldanalysen lassen sich am genauesten auf nassem Wege ausführen; näheres vgl. besonders Bock[117]) und Mylius[118]) sowie die analytischen Handbücher. Zur annähernden quantitativen Ermittlung des Goldgehaltes von Feingold und Goldlegierungen können die Strichprobe, die Bestimmung des spez. Gew., das Scheidungsverfahren und die Röllchenprobe dienen. Die beiden ersten Verfahren haben hauptsächlich als Vorproben Wert.

2. Strichprobe[119]): Den Goldgehalt einer Legierung erfährt man annähernd, wenn man mit dem Gegenstand einen 2 cm langen und 0,5 cm breiten Strich auf einem schwarzen Probierstein (Kieselschiefer oder besser Basalt) macht. Da man allen Goldwaren durch Oberflächenbehandlung eine goldreichere Oberfläche zu geben pflegt, verwendet man für die Prüfung nicht den ersten Strich. Man vergleicht zunächst die Farbe des Striches mit der einer Legierung von bekannter Zusammensetzung. Solche sind in Form von Nadeln (Probiernadeln) sowohl in roter (Gold und Kupfer) als auch weißer (Gold und Silber) und gemischter Karatierung mit einer Abstufung von 1 Karat vorrätig. Beide Striche betupft man darauf mit salzsäurefreier Salpetersäure, und zwar 30%iger bei 6—12 karätigem, 34%iger bei 12—16 karätigem, 40%iger bei 16—20 karätigem Gold, und vergleicht abermals. Bei goldärmeren und goldreicheren Legierungen hat die Strichprobe nur qualitativen Wert. Durch die Schnelligkeit der Ausführung empfiehlt sich die Strichprobe für die Praxis sehr. Durch Übung in ihrem Gebrauch kann man es zu großer Fertigkeit in der Schätzung des Goldgehaltes bringen, während in den Händen Ungeübter die Nadeln nur geringen Wert besitzen.

3. Bestimmung nach dem spez. Gewicht[120]). Man treibt eine gewogene Menge der Goldlegierung mit einer nach dem Kupfergehalt wechselnden Menge Blei (8—10 fache Menge von der des Goldes) in einer sog. Kapelle (vgl. Röllchenprobe) bei Luftzutritt ab, wägt das zurückbleibende Silber-Goldkorn zur Ermittlung des Gewichts der unedlen Metalle und bestimmt das spez. Gew. des Korns. Bei reinen Goldsilber- und reinen Goldkupferlegierungen kann das spez. Gew. direkt bestimmt werden. Mit in vielen Fällen ausreichender Genauigkeit ergibt es sich aus der Volumzunahme einer in einem Meßzylinder befindlichen Wassermenge nach Einwurf des abgewogenen Metalls oder aus dem Übergewicht des Metalls über Feinsilber von dem gleichen Volumen (man zieht z. B. Feinsilber durch das gleiche Zieheisenloch wie das zu untersuchende Metall, schneidet gleiche Längen ab oder gießt Stangen oder Barren von gleicher Größe und wägt sie. (Näheres s. Bestimmung des spez. Gew.)

4. Scheidungsverfahren[121]). Man walzt das Metall zu dünnen Blechstückchen aus, die man hohl biegt, damit sie sich nicht flach aufeinander legen, oder granuliert es. Enthält die Legierung weniger als 15% Silber, so behandelt man mit Königswasser, welches alles Gold löst, während das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Das Gold fällt man aus der Lösung

(nach Fortkochen des Chlorüberschusses) mit Eisenvitriol-Lösung. Legierungen, die mehr als 75% Silber enthalten, behandelt man in der Wärme (Sandbad, Wasserbad) mit etwa 30%iger Salpetersäure, in der sich das Silber löst, während das Gold zurückbleibt. Das Silber fällt man mit verdünnter Salzsäure oder elektrolytisch. Legierungen mit 15—75% Silber lassen sich nach diesen Verfahren nur unvollkommen scheiden. Man bringt sie deshalb durch Zusatz von Feinsilber oder Feingold auf einen zur Scheidung besser geeigneten Gehalt. Meist wählt man Feinsilber und fügt soviel zu, daß der Goldgehalt der Legierung ¼ beträgt, wonach diese Methode als „Scheidung durch die Quart" („Quartation") bezeichnet wird. Nach neueren Erfahrungen kann der Goldgehalt auch bis zu ⅓ betragen, ohne die Scheidung zu beeinträchtigen. Das Gold wägt man (nach dem Auswaschen und Trocknen) als solches, das Silber als Chlorsilber bzw. als Metall. Die unedlen Metalle ergeben sich aus der Differenz.

5. Röllchenprobe[122]). Zur genaueren Ermittlung des Goldgehaltes verwendet man in deutschen Münzstätten die sog. Röllchenprobe, auch als Münz- oder Kapellenprobe bezeichnet. Das Verfahren ist eine Vereinigung der Scheidung durch die Quart mit der „Kupellation" (Abtreiben mit Blei). Von der Ober- und Unterseite eines Goldbarrens werden mit einem Meißel Stücke ausgehauen, genau je 250 mg abgewogen, eine je nach dem (annähernd durch Strichprobe usw. bekannten) Goldgehalt wechselnde Menge Silber (2½-fache von der des Goldes) und eine nach dem Kupfergehalt variierende Menge Blei (8—12 fache von der des Goldes) zugefügt und in einem aus geschlämmter Holzkohle und Knochenasche hergestellten Scherben, einer sog. Kapelle, die im Handel zu haben ist, bei Luftzutritt in einem Muffelofen geschmolzen bis ein reines Silber-Goldkorn zurückbleibt, während das Kupfer durch das sich bildende Bleioxyd verschlackt und von der porösen Kapelle aufgesogen wird. Das erhaltene Korn wird zur Ermittlung des Gewichts der unedlen Metalle gewogen, dann in einem kleinen Walzwerk zu einem dünnen Band gestreckt, dieses zu einem kleinen Röllchen aufgewickelt und in einem Kölbchen mit 20 ccm reiner etwa 34%iger Salpetersäure (D. 1,2) gekocht, bis alles Silber gelöst ist. Das zurückbleibende Gold wird gewaschen, geglüht und gewogen. Bei goldarmem Silber erhält man statt des Röllchens staubförmiges Gold.

6. Unterscheidung von Gold-, goldähnlichen und vergoldeten Legierungen[123]). Hierzu kann die Strichprobe benutzt werden. Der Strich von goldähnlichen Legierungen verschwindet beim Betupten mit Salpetersäure ganz. Nach Weber geben goldähnliche Legierungen auf der mit Alkohol und Äther sowie Chloroform von Lack und Firnis befreiten Oberfläche beim Betupfen mit einer Lösung von Kupferchlorid einen schwarzen Fleck, während Goldlegierungen und selbst sehr schwach vergoldete Metalle hierbei nicht geändert werden. Beim Betupfen mit Silbernitratlösung bleibt nach Philipps echtes Gold unverändert, während vergoldete unedle Metalle um so schneller dunkles metallisches Silber aus der Lösung ausscheiden je dünner die Vergoldung ist. Sehr schwache Vergoldung gibt sich nach Finkener noch zu erkennen an den Goldflitterchen, die bei Behandlung des mit Alkohol und Äther gereinigten Metalles mit reiner Salpetersäure (D. 1,3) in der Lösung herumschwimmen. Bei feuervergoldeten Stücken sind die Flitter stärker und an der Unterseite rauh und dunkel gefärbt.

7. Nachweis von Gold in Gemischen und Lösungen[124]). Gemische von Salzen, Metallen usw. zieht man mit erwärmtem Königswasser aus, dampft den Auszug fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtriert und prüft die Lösung. — Goldlösungen geben mit Reduktionsmitteln je nach der Verdünnung Niederschläge von Goldflittern und sog. amorphen Gold oder kolloide Goldfärbungen. Mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhält man schwarze Niederschläge, die beim Kochen sich zusammenballen und eine rotbraune Färbung annehmen, oder tiefblaue Färbungen; mit Zinnchlorür in (schwach) salzsaurer Lösung violette bis purpurrote Niederschläge oder rosarote Färbungen. Auf diese Weise läßt sich Gold noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 000 leicht nachweisen.

Technische Eigenschaften.

Haltbarkeit: Infolge der geringen Härte reibt sich Feingold beim Versand und Gebrauch stark ab. Auf diese Weise sind im Laufe der Jahrtausende große Mengen Gold verloren gegangen. In chemischer Beziehung dagegen gehört es neben Platin, Rhodium und Iridium zu den widerstandsfähigsten Metallen, die wir kennen. Ferner sei erwähnt, daß Calderon[125]) auf Gold rote und braune von Mikroorganismen herrührende Flecken fand, die durch die Umhüllung (Watte, Seidenpapier) darauf gebracht worden waren.

Vergolden auf chemischem Wege[126]): Vergoldungen von Metallen auf chemischem Wege sind weniger stark, als die galvanische

oder die Feuervergoldung. Sie werden meist nur für billige Massenartikel angewendet und beruhen darauf, daß beim Eintauchen das Gold durch das leichter oxydierbare Material niedergeschlagen wird („Eintauchmethode"). Durch Erhitzen der Flüssigkeit („Goldsud") oder Berühren des zu vergoldenden Metalles mit einem elektropositiveren Metall (Zink u. a.) kann die Wirkung infolge Hervorrufen eines galvanischen Stromes („Kontaktvergoldung") beschleunigt werden.

Goldsud[126]): Man taucht die gut gereinigten fett- und oxydfreien Gegenstände kurze Zeit in eine siedend heiße Lösung von 6 g Goldchlorid und 22,5 g kristallisierter Soda in 75 g Wasser ein. Eisen und Stahl werden zuvor durch Eintauchen in eine Lösung von 5 g Kupfervitriol und 2 g konz. Schwefelsäure in 1 L Wasser verkupfert. Der Goldüberzug läßt sich polieren.

Kontaktvergoldung[126]): Hierzu kann man die vorige Lösung mit Zinkkontakt verwenden, oder man löst zu dünnem Blech ausgewalztes Feingold unter mäßigem Erwärmen in Königswasser (12 g Salpetersäure und 36 g Salzsäure auf 3,5 g Gold), verdünnt mit destilliertem Wasser, fügt auf 1 Teil 6 Teile reines Kochsalz und 4 Teile Kaliumkarbonat, in 50 Teilen heißem Wasser gelöst, hinzu und filtriert. Die Gegenstände taucht man in Berührung mit einem Zink- oder Aluminiumstreifen in die erwärmte Lösung ein.

Anreibevergoldung[126]): Diese eignet sich hauptsächlich zum Ausbessern und zur Verstärkung mangelhafter oder abgegriffener Vergoldungen. Man tränkt Leinwandläppchen mit einer Lösung von Gold in Königswasser (z. B. 1 Teil dünngewalztes Feingold in etwa 8 Teilen Königswasser) trocknet, läßt sie bei gelinder Hitze (Spiritusflamme) verglimmen und reibt das zurückbleibende braune Pulver mit einem mit Essig oder Salzwasser angefeuchteten Kork oder Lederlappen auf.

Porzellan und Glas vergoldet man[126]) mit Mischungen von schwefelhaltigen Ölen und Goldchlorid, die beim Erhitzen schmelzen und glänzendes Gold zurücklassen. Glas läßt sich auch mit einer Lösung von Goldchlorid in sehr verdünnter Kalilauge unter Zusatz von Alkohol und Äther vergolden. Näheres s. unter Farbstoffe II.

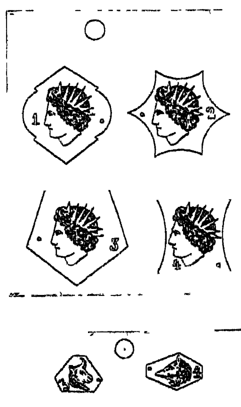
Gewinnung von Gold aus Abfällen, Bädern usw.[127]): Die völlige Aufarbeitung edelmetallhaltiger Abfälle usw. auf ihre wertvollen Bestandteile ist, besonders für den Nichtchemiker, meist wenig zu empfehlen. Am besten verkauft man sie an eine Scheideanstalt zur Aufarbeitung. Bäder, photographische Lösungen und dergl. bringt man dazu durch Eindampfen in eine konz. Form, oder läßt sie im Freien, vor Regen geschützt, zur Trockne eindunsten und schmilzt die Rückstände zusammen. Das Eindampfen und Zusammenschmelzen zyankalihaltiger Bäder muß wegen der entweichenden sehr giftigen Blausäure unter größter Vorsicht geschehen. Will man noch mehr tun, so schmilzt man die Rückstände[128]) mit mindestens dem gleichen Gewicht eines Gemenges von gleichen Teilen kalzinierter Soda und Holzkohle in hessischen Tiegeln zu einem Metallkönig; behufs Vermeidung des Überkochens kann man dem Schmelzpulver noch Kochsalz zugeben. — Statt die Lösungen zu verdampfen, kann man das Gold durch Zinkstaub, Zinkspäne, Eisenspäne oder Einstellen eines Zink- bzw. Eisenblechs[129]), Eisenvitriollösung[130]) nach Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion, Kochen mit Zinnoxydulnatron[131]), Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur neutralen Lösung[132]) ausfällen. Sonstige Literatur vgl. [133]). Reine Goldlösungen sowie platinhaltige fällt man am besten mit Eisenvitriollösung aus saurer Lösung. Wünscht man das Gold getrennt vom Platin zu erhalten, so muß man die neutralisierte Goldlösung mit Oxalsäure reduzieren, was verhältnismäßig langsam vor sich geht. — Aufgeschwemmtes Metall aus Waschwässern, Schliffwässern, Säuren, Beizen und dgl. gewinnt man durch Absetzen in ruhig stehenden Tonnen oder durch Filtrieren durch Segeltuch oder Sackleinen, die mit Sägespänen und Filz bedeckt sind; die Filter werden von Zeit zu Zeit behufs Gewinnung des Goldes getrocknet und verbrannt. Besonders wird die Filtriereinrichtung „System Söhnle" empfohlen[134]). In manchen Fällen wird das Absetzen durch Zugabe eines Elektrolyten (z. B. Bariumchlorid, Zinkchlorid) befördert. — Reines gefälltes Gold, oder reine Goldabfälle schmilzt man im Tiegel erst mit Pottasche, dann nochmals mit Borax. Goldfeilung zieht man zuvor sorgfältig mit dem Magneten aus. Reine Goldfeilung, Abfälle von der Blattgoldherstellung können auch durch Verreiben mit Wasser oder verdünntem Honig zu echter „Goldbronze", mit Gummischleim zu „Muschel- oder Malergold", mit Gummi arabicum, Wasserglas und Wasser (im Verhältnis 1 : 1 : 4 auf 2 Teile Gold) zu „Goldtinte" verarbeitet werden[135]). Goldtressen glüht man erst aus oder bürstet sie nach Befeuchten mit Salzsäure und Trocknenlassen aus. Polierlumpen und dgl. müssen in luftdichten Behältern verbrannt werden. Sonstiges unreines Gold (Kehricht) glüht man zunächst aus, entfernt das

Eisen mit dem Magneten, schmilzt dann zuerst mit Pottasche, darauf mit Salpeter, bis das Kochen und Spritzen beim Schmelzen aufgehört hat, wiederholt dies eventuell mehrmals und schmilzt zuletzt mit Borax. Zur Gewinnung des den Tiegelscherben, Kohlen usw. („Tiegel-“, „Essen-“, und „Bodenkrätze“) anhaftenden Metalls behandelt man das Gekrätz zunächst einige Tage mit verdünnter Schwefelsäure, sammelt die größeren Metallkörner mit der Kratzbürste und zerstößt die Scherben usw. zu einem feinen Pulver und gewinnt die letzten Reste des Metalls durch Schlämmen mit Wasser in einem muldenartigen Gefäß. Das so gewonnene Metall schmilzt man nach Ausziehen mit dem Magneten erst mit einer Mischung gleicher Teile Weinstein und Salpeter (sog. „schneller Fluß“), dann mit Borax. In manchen Fällen, z. B. bei alter sog. Goldfarbe, die gelöstes und ungelöstes Gold zu enthalten pflegt, ist es vorteilhafter, das Gold in der Wärme mit ein wenig Königswasser zu lösen und dann aus der mit Wasser verdünnten und filtrierten Lösung mit Eisenvitriollösung oder einem anderen Reduktionsmittel auszufällen. Die Scheidung und Gewinnung von Gold und Silber aus Abfällen kann auch ebenso wie oben unter Materialprüfung (Scheidungsverfahren) angegeben, erfolgen; vgl. auch [135]).

Herstellung von chemisch reinem Gold s. [134]). Besonders reines, für physikalische Zwecke, sowie als „Kontrollgold“ für Münzproben geeignetes Gold erhält man nach dem Verfahren von Mylius [118]). Reinigen von Bruchgold für pharmazeutische Zwecke s. [138]).

Verwendbarkeit: In reiner Form wird Gold verhältnismäßig selten direkt gebraucht. In der Physik benutzt man es zum Eichen von Thermoelementen und im Goldblattelektroskop, sowie zum Vergolden von Gewichten, Wagen und anderen Präzisionsinstrumenten, in der Chemie und chemischen Technik gelegentlich statt Platin als Gefäßmaterial und als Kontaktsubstanz, in der Wasseranalyse zur Prüfung von Trinkwasser auf Salpetersäure, in der Münzanalyse als Kontrollgold, in der Zahntechnik zum Plombieren der Zähne, auch in der Malerei und Vergolderei (Blattgold, Muschel- oder Malergold, echte Goldbronze, Poliergold, Glanzgold, Goldschwamm). Früher wurde es in Zusammenhang mit alchimistischen Vorstellungen in der Medizin verwendet. Die gelegentlich noch ausgeübte Sitte des Vergoldens von Pillen und Süßigkeiten und das „Danziger Goldwasser“ erinnern noch daran. Wegen seiner Weichheit und infolgedessen leichten Abnutzung, sowie seiner Kostspieligkeit wird das Gold meist nicht rein, sondern mit anderen Metallen, namentlich Kupfer und Silber legiert, ebenso gelegentlich auch zur Erzielung besonderer Farbtöne bei kunstgewerblichen Gegenständen. Das meiste Gold wird in legierter Form für Münzzwecke, ferner für Goldwaren, in der Zahntechnik, in der Glas- und Porzellanmalerei und Vergolderei verwendet. Viel Gold wird auch zu Goldsalzen verarbeitet, welche in der Medizin, Photographie, Galvanotechnik, Vergolderei, Glas- und Porzellanmalerei Gebrauch finden. — Als Ersatz von Tiegeln aus Gold, Platin, Silber, Nickel für Alkalischmelzen empfiehlt Dittmar [139]) eine Legierung von 91% Silber, 7% Gold und 2% Nickel. Gelegentlich wird auch anderen Legierungen zu (oft nur vermeintlichen) Verbesserungen ihrer Eigenschaften Gold zugesetzt. In der Schmucksachenindustrie wird das Gold vielfach ersetzt durch goldähnlich aussehende Legierungen, meist solche des Kupfers mit Zink und Zinn, auch wohl mit Aluminium oder Antimon [140]). Auch die Vergoldung wird häufig ersetzt durch entsprechend gefärbte Lacke und Firnisse. Goldspiegel auf Glas werden durch Silberspiegel nachgeahmt, die man auf gelbem Glas herstellt, oder durch Überziehen mit Firnissen gelb färbt. E. Groschuff.

Warenkunde



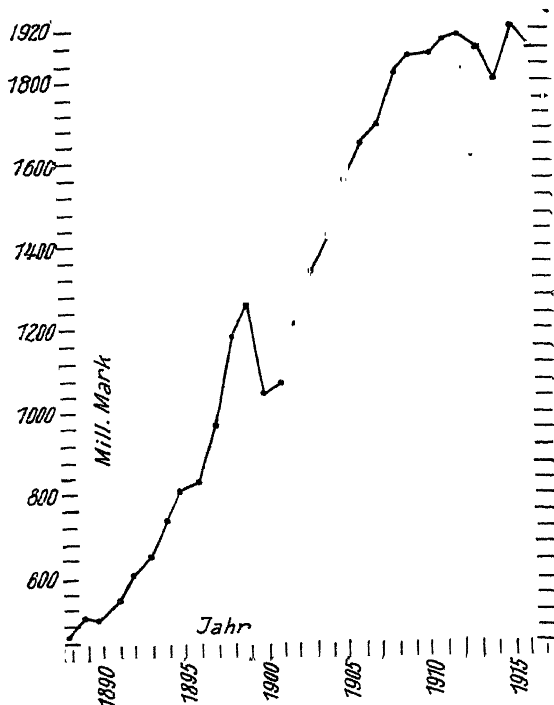
Österreichische Punzen für Goldwaren in fünffacher Vergrößerung.

Das Mischungsverhältnis der Goldlegierungen ist in vielen Ländern gesetzlich vorgeschrieben und wird von staatlichen Ämtern durch Aufdrücken der sogenannten Punze an dem fertigen Gegenstande kenntlich gemacht. Die Punzen 1 bis 4 (oben) gelten für größere Gegenstände aus Gold. 1 = 0,920, 2 = 0,840; 3 = 0,750; 4 = 0,580 Goldgehalt: jede gerade Einfassungslinie bedeutet somit 150, jede eingebogene 140 und jede ausgebogene 160 Tausendteile Feingehalt. Die Punzen 3

und 4 (unten) gelten für kleinere Goldgegenstände. An Stelle des Sternchens steht ein Buchstabe, der die Punzierungsanstalt angibt.

In Deutschland werden Goldgeräte nicht punziert, doch dürfen sie, wenn ihr Feingehalt mindestens 0,585 beträgt, gestempelt werden. Das Stempelzeichen ist die Reichskrone inmitten eines Kreises, des Sonnenzeichens, dazu kommt die Angabe des Feingehaltes und des Geschäftshauses oder seiner Schutzmarke. Schmuckgegenstände aus Gold dürfen in jedem Feinheitsgehalte gestempelt werden, jedoch mit Weglassung der Krone. R. Sachsse.

Wirtschaftliches: Während man beim Eisen für den Beginn des industriellen Aufschwungs das Jahr 1870 ansetzen kann, hat die Steigerung der Goldgewinnung fast zwei Jahrzehnte später eingesetzt.



Vorher hatte nahezu ein völliger Stillstand geherrscht, ja es war sogar, nachdem im Jahre 1856 ein Wert der Golderzeugung von 590 Mill. M. erreicht worden war, ein Rückgang bis auf 420 Mill. M. in der Mitte der achtziger Jahre erfolgt. In welch gewaltiger Weise seit dem Jahre 1888 die Goldgewinnung gestiegen ist, geht aus obiger graphischer Darstellung hervor: Die Berechnung beruht auf der Grundlage von 85,74 M. für die Unze (M. 2,76 für 1 g). Die höchsten Erzeugungsziffern wurden in den Jahren 1911 (1845,5 Mill. M.) und 1915 (1954, 2 Mill. M.) verzeichnet. In den folgenden Kriegsjahren ist dann wieder ein erheblicher Rückschlag eingetreten.

Aus folgender Aufstellung, die dem „Statist" vom 13. 4. 1918 entnommen ist, ist ersichtlich, in welcher Höhe die einzelnen Länder an der Welterzeugung der letzten Jahre beteiligt sind. Hieraus ergibt sich, daß das britische Reich mit mehr als 62% an der Goldgewinnung der Welt beteiligt ist.

Goldgewinnung der Welt nach Ländern

	Werte in 1000 M.		
	1917	1916	1915
Transvaal	766 478	789 700	772 550
Rhodesia	69 907	77 900	76 460
Westafrika	30 599	32 300	34 130
Ganz Afrika	866 985	899 900	883 140
West-Australien	82 434	90 170	102 800
Neuseeland	23 784	23 980	33 880
Victoria	17 388	21 800	27 960
Queensland	15 496	18 280	21 220
Ganz Australien	148 028	166 360	199 280
Indien	44 276	45 900	47 320
Canada	63 492	79 050	78 000
Das ganze brit. Reich	1 122 781	1 191 210	1 207 740
Ver. Staaten	346 882	180 230	406 000
Mexiko	50 000	50 000	26 960
Rußland	80 000	110 000	120 000
And.. Länder	160 000	160 000	170 000
Insgesamt	1 759 663	1 891 460	1 931 700

Nach amerikanischer Statistik ergeben sich folgende Gewichtsmengen in kg für die Welterzeugung:

1906	608902	1912	699655
1907	641379	1913	690181
1908	662733	1914	676835
1909	681524	1915	697779
1910	707617	1916	686926
1911	692194	1917	644484

Die Hauptvorkommen der Welt lieferten bisher laut „Glückauf" (1918, S.80):

		Mill. M.
Australien	1851—1916	13150
Südafrika	1884—1916	11350[1]
Ver. Staaten	1847—1916	15580

[1]) davon 10277 Mill. M. aus Transvaal.

F. Scharf.

Literatur:

a) Intern. Atomgewichtskommission seit 1903.
b) Mylius, Z. anorg. Ch. **70**, 203 (1911).
c) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. der anorg. Chemie V, **2**, 240 und 1556 (1914).
d) Van Heteren, Chem. Weekbl. **2**. 47. (1905); Chem. Zentrbl. **1905 II**, 503. Cohen und van Heteren, Z. El. Ch. **12**, 589 (1906); vgl. dagegen Hanriot und Raoul, C. r. **155**, 1085 (1913).
e) Kalischer, Ber. chem. Ges. **15**, 702 (1882).

E. Groschuff.

1. D. Berthelot, Compt. rend. **126**, 473 (1898). Roberts-Austen, Kirke Rose, Proc. Roy. Soc. 67, 105 (1900). Holborn u. Day, Ann. Phys. (4) **4**, 99 (1901). Day u. Sosman, Amer. Journ. Sc. (4) **29**, 93 (1910). Jacquerod, Perrot, Arch. sc. phys. (4) **20**, 506 (1905). Holborn, Z. El. Chem. **21** 560 (1915). F. Henning, Temperaturmessung, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1915, S. 275. Gazza chim. ital. **45 II**, 424, Zentrbl. **1916** 596. Feuerungstechnik **7**, 73. Holborn, Scheel, Henning, Wärmetabellen, Braunschweig 1919.
2. v. Wartenberg, Z. anorg. Ch. **56**, 320 (1908).
3. E. Tiede u. Birnbräuer, Z. anorg. Ch. **87**, 129 (1914).
4. Kahlbaum, Roth u. Siedler, Z. anorg. Ch. **29**, 177 (1902).
5. Kahlbaum-Sturm, Ebenda **46**, 217 (1905). Averkieff, Ebenda **35**, 329 (1903). Übersicht bei Wohlwill in Abegg, Handb. d. anorg. Ch. **II**, 1, S. 782, Leipzig 1908.
6. Grüneisen, Ann. Phys. (4) **33**, 33, 65 (1910). Landolt-Börnstein, Tab. 4. Aufl., S. 333. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Phys., Leipzig, 12. Aufl. 1914, S. 705.
7. A. Müller, Phys. Z. **17**, 29 (1916).
8. Jäger u. Diesselhorst, Wiss. Abh. P. T. R. **3**, 269, 424 (1900). Landolt-Börnstein-Roth, Tab., 4. Aufl. 1912, S. 751. Berlin.
9. W. Meißner, Ann. Phys. (4) **47**, 1001 (1915).
10. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **89 A**, 158, 168, Zentrbl. **1913 II**, 1359.
11. Rudorf, Das periodische System, Hamburg u. Leipzig 1904. Abegg, Handb. **II**, 1, 784.
12. Rydberg, Z. phys. Ch. **33**, 355 (1900). Winkelmann, Handb. d. Phys. **I**, 1, S. 860, Leipzig 1908.
13. Landolt-Börnstein, Tab., 4. Aufl. 56.
14. Grüneisen, Ann. Phys. (4) **25**, 825, (1908). Richards, Z. phys. Ch. **61**, 183 (1907). Landolt-Börnstein, Tab., 4. Aufl., S. 48.
15. Grüneisen, Ann. Phys. (4) **22**, 801, 851 (1907). Koch u. Dannecker, Ann. Phys. (4) **47**, 197 (1915).
16. Landolt-Börnstein, Tab., 4. Aufl., S. 48.
17. Guye, J., Phys., August 1912; Rév. Mét. **10** (1913) Extr. S. 296. Guye u. Schaper, Compt. rend. **150**, 962; Zentrbl. **1910 I**, 2052.
18. Muspratt, Enzykl. Handb. d. Techn. Chem., **3**, 1822, Braunschweig 1891. Abegg, Handb. d. anorg. Ch. **II**, 1, S. 783.
19. F. Mylius, Z. anorg. Ch. **70**, 227 (1911).
20. Vigouroux, Ann. Chim. Phys. (7) **12**, 170 (1897). Gmelin-Kraut **V**, 2, 241 (1914).
21. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. London **43**, 425 (1888).
22. F. A. u. C. L. Lindemann, Nernst-Festschrift **1912**, 265. Halle.
22. Wertheim, Ann. Chim. Phys. (3) **23**, 52 (1849).
24. Fenchel, Metallkunde, Hamburg (1911) 87. Fournet, Ann. Chim. Phys. **75**, 435 (1840).
25. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. **V**, 2, S. 247, 1572. Abegg, Handb. **II**, 1, S. 834. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie, 3. Aufl. Dresden.
26. J. M. Eder, Ber. Wien. Akad. (IIa) **122**, 623; Z. wiss. Phot. **13**, 20 (1913/14), **14**, 137, 144, Zentrbl. **1914 II**, 1425. A. de Gramont, Compt. rend. **144**, 1101 (1907); Bull. soc. franç. minér. **18**, 211 (1895). Kaiser u. Runge, Wied. Ann. **46**, 225 (1892). Kaiser, Handb. d. Spektroskopie **V** (1910) 21, 118, Leipzig. Hagenbach u. Konen, Atlas d. Emissionsspektren (1905), Jena. Eder u. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1911. Exner u. Haschek, Die Spektren d. Elemente bei normalem Druck, Leipzig u. Wien 1911. M. Quincke, Z. wiss. Photogr. **14**, 249.
27. Hagen u. Rubens, Ann. d. Phys. (4) **1**, 352 (1900); **8**, 1 (1902); **11**, 873 (1903). Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 193, 274 (1915).
28. Holborn u. Henning, Berl. Ber. **1905**, 311. Stubbs u. Prideaux, Proc. Roy. Soc. London **A 87**, 451.
29. Kundt, Wied. Ann. **34**, 477; **36**, 824 (1889). A. Pflüger, Ebenda **58**, 493 (1896). W. Meyer, Ann. d. Phys. (4) **31**, 1017

(1910). Landolt - Börnstein, Tab., 4. Aufl., S. 962. Abegg, Handb. **II**, 1, S. 785. Försterling u. Fréedericksz, Ann. Phys. (4) **40**, 201 (1913), Zentrbl. **1913 I**, 1172. Pogány, Ann. Phys. (4) **49**, 531.

30. Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 966, 962.
31. Bergholm, Ann. Phys. (4) **43**, 1, Zentrbl. **1914 I**, 736.
32. Jäger u. Diesselhorst, Wiss. Abh. P. T. R. **3**, 269 (1900). Landolt-Börnstein, Tab., 4. Aufl., S. 1072.
33. Holborn, Ann. Phys. (4) **59**, 145, 164 (1919). Credner, Z. physik. Ch. **82**, 457.
34. Northrup, Journ. Frankl. Inst. **177**, 287.
35. Jäger u. Diesselhorst, Ebenda. Landolt-Börnstein, Tab., S. 1081. Onnes u. Clay, Leiden Comm. **107b** (1908). Henning, Temperaturmessung S. 109.
36. Kamerlingh Onnes u. J. Clay, Comm. of Leiden, Nr. 99. W. Meißner, Ann. d. Phys. (4) **47**, 1001 (1915). Grüneisen, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **20** (1918) 36, Phys. Z. **19**, 382 (1918). Nicolai, Lincei Rend. (5) **16** (I) 757, 906; **16** (II) 185 (1907). Schimank, Ann. Phys. (4) **45**, 706.
37. Pogány, Ann. Phys. (4) **49**, 531.
38. Königsberger, Wied. Ann. **66**, 722 (1898). Hanriot u. Raoult, Compt. rend. **1911 II**, 182, Zentrbl. **1912 I**, 323. Pascal, Compt. rend. **158** (1895).
39. Owen, Ann. Phys. (4) **37**, 657 (1912).
40. Alterthum, ebenda **39**, 933, 949 (1912), Zentrbl. **1913 I**, 370. Frey, Ann. Phys. (4) **46**, 1057.
41. Crookes, Proc. Roy. Soc. **50**, 88 (1891). Granqvist, Oefversight Kgl. Vetensk. Akad. Forh. Stockholm 575 (1897), 709, (1898); Beibl. **23**, 517, 586 (1899). Holborn u. Austin, Phil. Mag. **8**, 145 (1904); Wiss. Abh. P. T. R. **4**, 101 (1903). Übersicht bei Gehrke, Glimmentladung in Marx, Handb. d. Radiologie **III**, 236, Leipzig 1916. Betz, Ann. d. Phys. **18**, 602(1905). Rümelin, Phys. Z. **13**, 1222 (1912).
42. Ch. E. Guye u. Zébrikoff, Phys. Z. **8**, 703 (1907). Übersicht bei Hagenbach, Lichtbogen in Marx, Handb. d. Radiologie **IV**, Leipzig 1917.
43. Holborn u. Day, Berl. Ber. (1899) 691; Landolt-Börnstein, Tab., 4. Aufl., S. 1210; vgl. Zusammenstellung von Baedecker in Grätz, Handb. d. El. u. d. Magn. **I**, 706 und für tiefe Temp. G. Wietzel, Ann. Phys. (4) **43**, 605 (1914). Henning, Temperaturstrahlung, Braunschweig 1915, S. 272.
44. Ebenda, S. 124.
45. Brown, Phil. Mag. (6) **18**, 649 (1909). Richardson, Glühelektroden in Marx, Handb. d. Radiologie **IV**, 445.
46. Hallwachs, Handb. d. Radiologie von Marx **III**, 260 (1916). Reboul, Compt. rend. **158**, 477. Ernst, Z. wiss. Phot. **17**, 35. Pohl u. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, Sammlung Vieweg, Heft 1, Braunschweig 1914.
47. Berthelot, Compt. rend. **89**, 683 (1879). Bose u. Kochau, Z. phys. Ch. **38**, 28 (1901).
48. Pfannhauser, Galvanotechnik, 5. Aufl. (1910), 535, Springer, Berlin. Steinach u. Buchner, Die galvan. Metallniederschläge, Berlin 1911.
49. Ebenda, S. 543. A. O. H. Metal Ind. **16**, 7, Zentrbl. **1919 II**, 60.
50. Pfannhauser, Galvanotechnik, S. 548.
51. Raoult, Ann. chim. phys. (4) **2**, 365 (1864). C. Fromme, Wied. Ann. **12**, 399 (1881). F. Streintz, Wied. Ann. **33**, 467 (1888). Thiel u. Breuning, Z. anorg. Ch. **83**, 329.
52. Pohl, Physik d. Röntgenstrahlen, Braunschweig (1912), S. 91.
53. C. G. Barkla, Phil. Mag. **22**, 396—412 (1911). Bumstead, Phil. Mag. (6) **22**, 907. Populäre Darstellung s. St. Meyer u. E. v. Schweidler in Kultur d. Gegenwart, Bd. Physik S. 501, Leipzig 1915.
54. Whiddington, Proc. Roy. Soc. London **A 86**, 360, Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 144, 280.
55. Marsden u. Richardson, Phil. Mag. (6) **25**, 184.
56. Mosely, ebenda **27**, 703, Zentrbl. **1914 I**, 1870. Wagner, Ann. Phys. (4) **46**, 868, 886. Siegbahn u. Frimann, Phys. Z. **17**, 17 (1916). Dieselben, Phil. Mag. (6) **31**, 403. Siegbahn, Compt. rend, **162**, 787. de Broglie, ebenda, **163**, 87. Vegard, Phil. Mag. (6) **32**, 65. Verschaffelt, Weekblad **16**, 362, Zentrbl. **1919 I**, 898.
57. v. Traubenberg, Nachr. Göttingen, **1914**, 272.
58. Wertheim, Ann. chim. phys. (3) **12**, 385 (1844).
59. Muspratt, Enzykl. Handb. d. Techn. Chemie, 4. Aufl. **III**, 1826. Pritzlaff, Der Goldschmied, 7. Aufl., Leipzig 1912. J. Lessing, Gold u. Silber, 2. Aufl., Berlin 1907. (Bezugsquellen für Haardrähte u. Wollastondrähte: W. C. Heräus, Hanau; Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.; Edelmann & Sohn, München.)
60. Karmarsch - Fischer, Mechanische Technologie, 6. Aufl., **I**, 307, Leipzig. Muspratt, 4. Aufl., **III**, 1826. Prechtl, Techn. Enzykl. (1836), **VII**, 170.
61. Pritzlaff, S. 139.
62. Lessing, Gold u. Silber, S. 6. Pritzlaff, S. 131.
63. Fenchel, Metallkunde, Hamburg 1911, S. 87.
64. Pritzlaff, S. 9.
65. Lessing, l. c. S. 14, 15.
66. Pfannhauser, Galvanotechnik, 5. Aufl., Berlin 1910 S. 641.
67. Ebenda S. 729.
68. Ebenda S. 658.
69. Ebenda S. 659.
70. Ebenda. Pritzlaff S. 117.
71. Pritzlaff, S. 85. Joseph, Das Schleifen u. Polieren, Leipzig.
72. Pfannhauser, Galvanotechnik, S. 563.

Buchner, Metallfarbung, 5. Aufl., 1914. Berlin S. 335. Pritzlaff, S. 94, 115.
73. Pritzlaff, S. 92.
74. Derselbe, S. 90.
75. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., **V, 2.** 300, 1628. Fischer, Metallurgie, Leipzig 1904. Goerens, Metallographie, Halle 1906. Ruer, Metallographie, Hamburg 1907. Bornemann, Die binären Metallegierungen, Halle 1910. Bersch, Lexik. d. Metalltechnik. Guertler, Metallographie, Berlin 1912. E. W. Kaiser, Zusammensetzung d. gebräuchl. Metalllegierungen, Halle 1911. Landolt-Börnstein, Tab., 4. Aufl., S. 136 (Diffusion von Metallen in Metalle); S. 337 (Ausdehnung von Legierungen); S. 609 (Löslichkeit von Gasen in Legierungen); 639ff. (Gefrierpunktserniedrigungen von Metallen in sehr verdünnten Schmelzen, Erstarrungskurven binärer Legierungen); S. 698—701 (Spez. Gewichte); S. 738 (Absolute Wärmeleitfähigkeit); S. 754 (Spez. Wärme); S. 1077 (Elektr. Leitfähigkeit). Winkelmann, Handb. d. Phys. **IV,** 366 (Elektr. Leitfähigkeit). Grätz, Handb. d. El. u. d. Magn. **I,** 709, Leipzig 1918 (Thermoelektriz. der Legierungen). Pritzlaff, Der Goldschmied, 7. Aufl., Leipzig 1912. Fenchel, Metallkunde (für Zahnärzte), Hamburg 1911.
76. Trenkner, Metall u. Erz **15,** 68 (1918), Zentrbl. **1919 II,** 59.
77. Pritzlaff, S. 31, 32. v. Studnitz, Die gesetzl. Regel. des Feingehalts, Pforzheim.
78. Gold diente im Altertum seines gelben Sonnenglanzes wegen als symbolisches Metall für den „Planeten" Sonne (Apollo); s. Lessing, S. 5.
79 Pritzlaff, S. 30. Mylius, Z. anorg. Ch. **70,** 226, 1911.
80. Heycock u. Neville, Chem. News **80,** 281 (1899); Phil. Trans. **A 194,** 201 (1900); Dieselben, Proc. Roy. Soc. London **A 90,** 560. Landolt-Börnstein, S. 647. W. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **50,** 367 (1891/92). Gmelin-Kraut 317, 1636.
81. Vogel, Dissert. Göttingen 65 (1906). Derselbe, Z. anorg. Ch. **50,** 145 (1906). Roberts-Austen, Phil. Trans. **179,** 339 (1888). Roeßler, Z. anorg. Ch. **9,** 70 (1895). Schleicher, Intern. Z. f. Metallogr. **6,** 18. Gmelin-Kraut 320, 1638.
82. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **67,** 101 (1901). Heycock u. Neville, J. Chem. Soc. **61,** 909 (1892). Vogel, Dissert. Göttingen 6 (1906). Derselbe, Z. anorg. Ch. **45,** 11. Ed. Mattey, Jahresber. d. Chem. 611 (1896). Matthiesen, Pogg. Ann. **110,** 21, 211 (1860). Gmelin-Kraut 325, 1645.
83. Vogel, Dissert. 47. Gmelin-Kraut 322, 1641. Heycock u. Neville, J. Chem. Soc. **61,** 888, 914 (1892). Mylius u. Fromm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **XXVII,** 1, 636 (1894). Saldau, Journ. Russ. Phys. Ges. **46,** 994, Zentrbl. **1915 I,** 980.
84. Pritzlaff, S. 83.
85. Wertheim, Pogg. Ann. Ergzbd. **2,** 73 (1848). Gmelin-Kraut 326, 1646. Isaak u. Tammann, Z. anorg. Ch. **53,** 281. Matthiesen, Pogg. Ann. **122,** 19 (1864). Knott u. Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinb. **28,** 321 (1879), **29,** 599 (1880).
86. F. Mylius, Z. anorg. Ch. **70,** 225 (1911).
87. Kurnakow u. Zemczuzny, Z. anorg. Ch. **54,** 149 (1907); **60,** 1 (1908). Ch. Roberts, Proc. Roy. Soc. **23,** 349, 481. Roberts-Austen u. Kirke Rose, Ebenda **67,** 105 (1901). Matthiesen, Pogg. Ann. **110,** 190 (1860). Tammann, Z. anorg. Ch. **90,** 297. Rudolfi, Ebendort **67,** 88 (1910). Hoitsema, Ebenda **41,** 63 (1904). Roberts-Austen, Ann. chim. phys. (5) **13,** 118 (1878); Phil. Trans. **A 179,** 347 (1888). Campell, Journ. Frankl. Inst. (2) **141** (1902). Heycock u. Neville, Phil. Trans. **A 189,** 25 (1897). Rolla, Atti R. Acad. Lind. Roma (5) **23 I,** 616, Zentrbl. **1914 II,** 19, Zentrbl. **1919 II,** 847. Gmelin-Kraut 328, 1647.
88. Parravano, Gazza chim. ital. **45,** 1, 293, Zentrbl. **1915 II,** 608. Hahn u. Kyropoulos, Z. anorg. Ch. **95,** 105.
89. Levin, Z. anorg. Ch. **45,** 238 (1905). Lampadius, Journ. f. Chem. u. Physik von Schweizer **10,** 176 (1814). Jänecke, Z. phys. Ch. **67,** 669, (1909). Gmelin-Kraut 326, 1646.
90. de Cesaris, Gazza chim. ital. **43 II,** 609.
91. Ruer, Z. anorg. Ch. **51,** 391 (1906). Geibel, Ebendort **69,** 38. F. A. Schulze, Phys. Z. **12,** 1028. Borelius, Ann. Phys. (4) **53,** 615. Sieverts, Z. anorg. Ch. **92,** 329.
92. Pritzlaff S. 39.
93. Erhard u. Schertel, Jahrb. Berg- u. Hüttenwesen, Sachsen **17,** 1879. Doerinkel, Z. anorg. Ch. **54,** 345 (1907). Geibel, Ebendort **70,** 227. Holborn u. Day, Ann. d. Phys. (4) **2,** 538 (1900). F. A. Schulze, Phys. Z. **12,** 1028, Feuerungstechnik **7,** 73.
94. Fenchel, Metallkunde, S. 93.
95. Erhard u. Schertel, Jahrb. Berg- u. Hüttenwesen Sachsen, Beibl. **3,** 347 (1879). Levol, Compt. rend. **35,** 63; Ann. chim. phys. (3) **39,** 163. Roberts-Austen u. Kirke Rose, Chem. News **87,** 2 (1903). Strouhal u. Barus, Ann. Phys., Beibl. **9,** 353 (1885). Campbell, W. Journ. Franklin Inst. (1902) (2), 131, 201. Zentralbl. **1902 II,** 927. Gautier, H., Contrib. à l'étude des alliages (1901) 93. Hatchett, C. Gehlens Neues Allg. Journ. d. Chem. **4,** 50 (1905). Le Chatelier, Beiblätter **19,** 754. Liebenow, C., Z. El. Chem. **4,** 201, 217 (1897); Jahresb. f. Fortschr. d. Chemie 252 (1897). Maey, Z. phys. Ch. **38,** 295; Zentrbl. **1901, II,** 841. Matthiesen, Pogg. Ann. **110,** 21, 190 (1860); **112,** 107 (1861); Phil. Mag. (4) **21,** 107 (1861). Derselbe, Jahresber. f. Fort. (1860) 111; (1864) 167. Merle, Zentrbl. **1895 I,** 322. Osmond u. Roberts-Austen Phil. Trans. **A 187,** 417 (1896). Dieselben, Bull. Soc. d'Encour. **1,** 1905. Dieselben, Contrib. à l'étude des alliages (1896, 1901), 71, 383, 1136. Roberts-Austen, Phil.

Trans. A 187, 413 (1896); Jahresb. f. Fort. (1896) 23. Roberts-Austen u. Kirke-Rose, Proc. Roy. Soc. Lond. 71, 161 (1903); Zentralbl. 1903, I, 278. Kurnakow u. Zemzcuzny, Z. anorg. Ch. 60, 1. Rudolfi, Z. anorg. Ch. 67, 85. Tammann, Ebendort 90, 297, Zentrbl. 1918 II, 266. Hoitsema, Ebendort 41, 63 (1904). Gmelin-Kraut 329, 1649. Raydt, Z. anorg. Ch. 75, 58, Zentrbl. 1912 II, 97. Rolla, Atti R. Accad. Lind. Roma (5) 23 I, 616, Zentrbl. 1914 II, 19. Feuerungstechnik 7, 73.
96. Jaenicke, Z. anorg. Ch. 25, 935, Zentrbl. 1912 II, 19.
97. de Cesaris, Gazza chim. ital. 43 II, 609. Parravano, Ebenda 44 II, 279, Zentrbl. 1915 I, 286.
98. Vogel, Dissert. Göttingen (1906) 60. Derselbe, Z. anorg. Ch. 50, 145. Heycock u. Neville, J. Chem. Soc. 61, 888 (1892). Roberts-Austen, Phil. Trans. 179, 339 (1884). Roeßler, Z. anorg. Ch. 9 (1895). Matthiesen, Pogg. Ann. 110, 30—35, 190 (1860). Mac Ivor, Chem. News 55, 191 (1887). Gmelin-Kraut 321, 1640.
99. DRP. 304 551 (Fuchs), Zentrbl. 1918 I, 792.
100. Vogel, Dissert. Göttingen (1906) 20. Derselbe, Z. anorg. Ch. 46, 60. Gmelin-Kraut 323, 1642. Matthiesen, Pogg. Ann. 110, 31, 190 (1860); Proc. Roy. Soc. 15, 220 (1866). Heycock u. Neville, J. Chem. Soc. 55, 667 (1889); 57, 378 (1890).
101. Vogel, Dissert. Göttingen (1906) 34. Gmelin-Kraut 321, 1640.
102. Fenchel, S. 142.
103. Heycock u. Neville, J. Chem. Soc. 71, 419 (1897). Lessing, Gold u. Silber, S. 13.
104. Fenchel, Metallkunde, 1911, S. 162ff. Fenchelsche Goldlote zu beziehen von Dr. Richter & Co., Pforzheim, Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vormals Rößler & Co., Frankfurt a. M., Rößler & Co., Berlin.

C. Müller.

105. Gmelin-Kraut-Friedheim V, 2, 244, 1566 (1914). Groschuff in Stählers Handbuch I, 151 (1912).
106. Gmelin-Kraut-Friedheim V, 2, 247, 1572 (1914).
107. Vgl. Vanino, Handbuch d. präparativen Chemie, Stuttgart 1913, bei Enke, I, 430; Gmelin-Kraut-Friedheim V, 2, 247 (1914). — Herstellung beständiger roter Goldlösungen: Zsigmondy, Lieb. Ann. 301, 30 (1898); Z. Phys. Ch. 56, 65 (1906); Z. anal. Ch. 40, 697 (1901); Z. anorg. Ch. 96, 265 (1916); blauer Goldlösungen: Gutbier, Z. anorg. Ch. 32, 347 (1902); Gutbier und Resenscheck, Z. anorg. Ch. 39, 112 (1904); vgl. ferner Wo. Ostwald, „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", Dresden 1915, S. 21f. u. 184.
108. Herstellung s. Zsigmondy, Lieb. Ann. 301, 367 (1898); Vanino, Handbuch d. präparativen Chemie I, 433 (1913). Gmelin-Kraut-Friedheim V 2, 255 (1914).
109. Spring, Z. physik. Ch. 19, 161 (1896). Bredig und Reinders, Z. Physik. Ch. 37, 323 (1901).
110. Woker, Katalyse, Stuttgart bei Enke 1910, I, 446.
111. Uhl, Ber. chem. Ges. 23, 2151 (1890).
112. Philipps, Z. physik. Ch. 14, 568 (1894). Milbauer, Z. physik. Ch. 57, 649 (1907).
113. Robin, vgl. Woker, Katalyse I, 532 (1910).
114. Muspratt, Technische Chemie III, 1826 (1891).
115. Hager, Handb. der pharmazeutischen Praxis I, 538 (1880).
116. Muspratt, Techn. Chemie, III, 1906 (1891).
117. Bock, Chem. Ztg. 22, 358 (1898).
118. Mylius, Z. anorg. Ch. 70, 203 (1911).
119. Pritzlaff, Der Goldschmied, 7. Aufl. Leipzig bei Schlag Nachf. 1912, S. 70. Lunge, Chem.-technische Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. 1905, II, 158. Muspratt, Enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie, 4. Aufl. 1891, III, 1730. Kerl, Metallurg. Probierkunst, 2. Aufl. 1882, 366.
120. Muspratt, ebenda, S. 1713 und 1731. Pritzlaff, Der Goldschmied, S. 73. v. Schwarz, „Das Metall" 1916, 270.
121. Pritzlaff, Der Goldschmied, S. 63. Kerl, Metallurg. Probierkunst, 2. Aufl. 1882, S. 364 und 366. Lunge, Untersuchungsmethoden, II, 158 (1905).
122. Wiener Münzvertrag, Stuttgart 1857, vgl. Lunge, Untersuchungsmethoden II, 160 (1905). Kerl, Metallurg. Probierkunst, 2. Aufl. 1882, S. 367. Muspratt, Technische Chemie, III, 1733 (1891).
123. Lunge, Untersuchungsmethoden II, 168 (1905). Muspratt, Technische Chemie, III, 1851 (1891).
124. Vgl. die analytischen Handbücher, z. B. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Braunschweig 1901, I, 240. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bern 1913, II, 4.
125. Calderon, Bull. Soc. chim. Paris (3) 5, 5 (1891).
126. Buchner, Metallfärbung, 5. Aufl. Berlin 1914 bei Krayn, 136. Pritzlaff, Der Goldschmied, 7. Aufl. Leipzig 1912, 116. Muspratt, Techn. Chemie III, 1847 (1891) Lange, Chemisch-Technische Vorschriften Leipzig 1916, 15—16.
127. Lange, Chemisch-Technische Vorschriften, Leipzig 1916. Pritzlaff, Der Goldschmied, 7. Aufl., Leipzig 1912, 54.
128. Wimmer, Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt, 1851, 581. Nicolaus, El. chem. Ztg. 24, 165 (1918).
129. Vgl. Bayer. Ind.- und Gewerbeblatt 1910, 516. Stockmeier und Fleischmann, ebenda 1892. Peligot, Dingl. Journ. 161, 114 (1861).
130. Techn. Rundschau 1907, 624.
131. Böttger, Deutsch. Ind.-Ztg. 1874, 296. Polyt. Journ. 213, 257 (1874).
132. Reynold, Polyt. Journ. 183, 497 (1867).
133. Muspratt, Technische Chemie, III,

1795 (1891). Vanino, Handbuch d. präparativen Chemie, Stuttgart 1913, bei Enke I, 429. Reynold, Dingl. Journ. **133**, 497 (1854). Wolff, Techn. Rundschau **1908**, 584. Mehringer, Elektrochem. Ztschr. **18**, 301 u. 336; ferner Jahresber. f. chem. Technologie **1859**, 71; Elektrochem. Ztschr. **1913**, 56; Techn. Rundschau **1913**, 234. — Über Entgoldung ohne galvanischen Strom: Hänle, Polyt. Zentr. **1859**, 502.

134. Krüss, Lieb. Ann. **238**, 43 (1887). Bender, Anleitung zur Darst. anorg. chem. Präparate (1893). Vanino, Handbuch d. präparativen Chemie, Stuttgart 1913, bei Enke, I, 428. Pritzlaff, Der Goldschmied, 7. Aufl. Leipzig 1912, 54.
135. Mahringer, Das Metall **1917**, 222.
136. Muspratt, Technische Chemie, III, 1830 (1891).
137. Krüss, Lieb. Ann. **238**, 42 und 75. Muspratt, Techn. Chemie III, 1817 (1891)
138. Hager-Fischer-Hartwig, Kommentar zum Arzneibuch, 3. Ausgabe, I, 358 (1891).
139. Dittmar, Chem. News **50**, 3 (1884); J. Soc. Ch. Ind. **3**, 303 (1884); Jahrb. chem. Technol. **30**, 153 (1884).
140. Literatur vgl. Lange, Chem. techn. Vorschriften, Leipzig 1916, 102.

E. Groschuff.

Goldbronze s. Goldchlorid; Gold, chem. Teil.

Goldchlorid, Chlorgold; lat.: Aurum chloratum; frz.: Chlorure d'or; engl. Chloride of gold. Chem. Zus. $AuCl_3$. Mol.-Gew. 303,5. Au: 64,97 %, Cl: 35,03 %. Rotbraune bis dunkelrubinrote Masse vom spez. Gew. 3,9, die beim Erhitzen dunkler wird. Bei 150° C findet Zersetzung in Aurochlorid, AuCl, und Chlor statt, bei 170° besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder Luft hinterbleibt met. Gold. In Wasser löst sich Goldchlorid mit braunroter Farbe, die verdünnte Lösung ist goldgelb. Löslich in Alkohol, Äther und flüchtigen Ölen. Mit der Zeit zersetzen sich die Lösungen unter Abscheidung von met. Gold. Die Lösung färbt organische Stoffe, wie Papier, Leinwand, die Haut rot. Sie wirkt stark ätzend. Aus der wässrigen Lösung können beim Einengen spröde dunkelorangefarbige Kristalle erhalten werden, die an feuchter Luft stark zerfließlich sind. Diese Kristalle enthalten 2 Mol. Kristallwasser, die sie über konz. Schwefelsäure verlieren. Aus der salzsauren Lösung entsteht nach dem Eindampfen und Erkalten eine blätterige Kristallmasse, Goldchloridwasserstoff $HAuCl_4.4H_2O$ (Mol.-Gew. 412,1), der in Wasser mit zitronengelber Farbe leicht löslich ist. Diese Lösung schmeckt herb und bitter und färbt die Haut bei der Einwirkung des Lichtes purpurrot. Bildungswärme $Au,3Cl = AuCl_3$ + 22820 cal. Elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung, bezogen auf Quecksilber von 1° C:

Prozentgehalt	Temperatur	Leitfähigkeit
0,0166	15°	8918.10^{-12}

Aus den wässrigen Lösungen fällen Reduktionsmittel, bes. in der Wärme met. Gold als glänzendes oder mattbraunes Pulver oder kolloidal. Solche Reduktionsmittel sind: Zinnchlorür, unterphosphorige und phosphorige Säure, Phosphorwasserstoff, schweflige Säure, Hydroxylamin, Hydrazin in alkalischer Lösung, Alkalinitrite, met. Magnesium, Quecksilber, Silber, Platin, arsenige Säure, Eisenvitriol, Oxalsäure, Kaliumtartarat und -zitronat, Brenztraubensäure usw. Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat fällen Aurisulfid Au_2S_3, Kaliumjodidlösung fällt unter Freiwerden von Jod Aurojodid AuJ. Kaliumzyanid fällt gelbes Aurozyanid, das im Überschusse des Fällungsmittels zu Kaliumaurozyanid $KAu(CN)_2$ löslich ist. Mit Ammoniak oder Ammonkarbonat fällt das Gold als Knallgold.

Aus sehr verdünnten Lösungen kann durch Reduktion mit Formaldehyd ein rotes Goldhydrosol, durch Reduktion neutraler Goldchloridlösung (1 : 1000) mit Hydrazinhydrat (1 : 2000) ein blaues Goldhydrosol erhalten werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Goldes versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte Goldlösung, die keine Salpetersäure enthalten darf, mit überschüssiger Eisenvitriollösung, erwärmt zum besseren Abscheiden des met. Goldes mehrere Stunden gelinde, filtriert, trocknet, glüht und wägt das ausgeschiedene Gold.

Anwendungen: Goldchlorid dient zum Vergolden von Glas. Nach dem Verfahren von Böttcher (Polytechn. Notizbl. 1868, 129) mischt man 4 Vol.-T. Goldlösung (bzw. Gold als Goldchlorid in 120 ccm Wasser). 1 T. Natronlauge (6 % NaOH) mit $^1/_{16}$ T. Reduktionsflüssigkeit und hängt das gereinigte Glas in diese Lösung. Die Reduktionsflüssigkeit wird erhalten durch Auflösen von 2 g Stärkezucker in 24 ccm dest. Wasser, 24 ccm 80 %igem Alkohol und 24 ccm Formaldehydlösung (Böttgersche Flüssigkeit); zum Vergolden von Porzellan, z. B. durch Reduktion der Goldlösung mit Oxalsäure und Vermischen des erhaltenen fein verteilten Goldpulvers mit Dicköl und einem Fluß aus Quecksilberoxyd, Wismutnitrat und geschmolzenem Borax. Diese

Paste wird aufgepinselt, bei 800° eingebrannt und hierauf mit Quarzsand und Achatsteinen poliert (s. A. Berge, Das Gold in Glasuren, Sprechsaal 1912, 406, 419, 437). Zum Färben von Glas (Goldrubinglas) verwendet man nach Sprechsaal 1911, 243 Goldchlorid neben Kadmium, Schwefel und etwas Antimon (Aurorasatz); zum Färben von Gold, z. B. goldenen Bijouteriewaren, um denselben nach der Feuervergoldung die hochgelbe Farbe des Goldes zu verleihen; zum Färben von Metallen und Steingut, bes. in Verbindung mit Farbglasuren. Zum Tonen von photographischen Papieren. Man verwendet z. B. für Albuminpapier: 640 ccm dest. Wasser, 160 g Fixiernatron, 17 g Ammoniumsulfozyanid, 10 g Natriumwolframat und 1 g Goldchlorid (F. Schmidt, Komp. d. prakt. Photogr, Leipzig, 1908, S. 240). Neutrales Tonfixierbad besteht aus 0,5 g Goldchlorid, 250 g Fixiernatron, 20 g Bleiazetat, 20 g Chlorkalzium und 10 g geschlämmter Champagnerkreide in 1000 ccm dest. Wasser. Zur Herstellung von Goldbronze (Malergold, Muschelgold) durch Fällung der Goldlösung, zur Gewinnung von Goldpurpur (Cassius' Goldpurpur, Purpurea mineralis Cassii) zum Rotfärben von Glasflüssen; als Haarfärbemittel: Nach DRP 196674 werden 2,5 ccm einer 10%igen neutralen Goldchloridlösung mit 6 g p-Phenylendiamin in 300 ccm warmem Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Farbstoff wird in Bisulfit gelöst, und die erhaltene farblose ungiftige Lösung, welche die Leukoverbindung enthält, als Haarfärbemittel benützt; von Natriumgoldchlorid; zur Herstellung zyankalischer Goldbäder für 1. kalte und 2. warme Vergoldung:

1. Zu 60 g Goldchlorid in 200 ccm Wasser setzt man etwa 20 g Salmiakgeist (10%, spez. Gew. 0,96) zum Abstumpfen etwa vorhandener freier Säure, fügt 130 g chem. reines Kaliumzyanid in 800 ccm Wasser hinzu, filtriert, füllt auf 10 l auf und setzt dann noch 20 g Kaliumformiat hinzu. Das Bad enthält dann auf 1 Liter:

   3 g Gold (= 4,19 g Goldzyanid),
   0,99 g KCN als $KAu(CN)_2$,
   9,04 g KCN frei im Bade,
   3,4 g KCl von der Umsetzung zwischen $AuCl_3$ und KCN herrührend.

2. 400 g Natriumphosphat,
   100 g Natriumsulfat,
   50 g Natriumbikarbonat,
   50 g Kaliumhydroxyd,
   25 g Kaliumzyanid,
   15 g Goldchlorid in 10 l dest. Wasser;

bei Anwendung einer Platinanode und 50—60° C kann je nach der Tiefe des Eintauchens mehr oder weniger rote Vergoldung erzielt werden. Zur Verstärkung der gebrauchten Goldbäder verwendet man 3 g Goldchlorid auf 3,96 g Kaliumzyanid.

Aus Goldlösungen, z. B. Zyankali-Vergoldungsbädern gewinnt man nach Bayer. Ind.- u. Gew.-Blatt 1910, 516 das Gold durch Zusatz feiner Zinkspäne oder besser durch Zusatz von 3—6 g Zinkstaub auf das L. der goldhaltigen Flüssigkeit. Der abgeschiedene Schlamm wird mit chlorfreier Salpetersäure, dann mit Wasser ausgewaschen, wobei met. Gold als schwarzes Pulver zurückbleibt. Dieses kann in Königswasser für neue Verwendung zu Goldchlorid gelöst werden oder man schmilzt es mit Borax in einem Tontiegel zu einem Regulus.

In ähnlicher Weise wie Goldchlorid kann Natriumgoldchlorid (s. d.) angewandt werden.

Preise: Goldchlorid	1 g M.	10 g M.
gelb i. Packg. v. 1, 5, 10 g	1,95	18,00
in Lösung von 10% . . .	—	2,10
braun i. Packg. v. 1, 5, 10 g .	2,00	18,50

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Goldsalzen u. a. nicht gen. Goldverbindungen (Glanzgold) nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	kg	Wert in 1000 M.	kg	Wert in 1000 M.
1905	170	68	5 890	2413
1906	330	133	5 390	2198
1907	260	101	9 680	3970
1908	365	142	10 066	4127
1909	190	74	11 991	4895
1910	182	71	20 653	3510
1911	922	209	30 347	5115
1912	206	47	27 041	4669
1913[1]	338	77	30 000	5325

[1]) Davon aus Frankreich 62 kg, aus Österreich-Ungarn 137 kg; nach Frankreich 3483 kg, Großbritannien 6606 kg, Österreich-Ungarn 11883 kg, Rußland 4180 kg.

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N, Müllerstr. 170/171; Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M.; E. de Haen, Seelze vor Hannover; Dr. Heinrich König u. Co., GmbH., Leipzig-Plagwitz; E. Merck-Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 5, 2.

Ed. Schenk.

Guttapercha, auch getah pertcha, Gutta-Tuban oder Taban; lat.: Gummi plasticum; frz. engl.: Gutta-Percha.

Gutta auch Getah, Getta, Gittah, bedeutet im Malayischen „Milchsaft". Percha ist ein alter Name für Sumatra. (Tschirch hat als Bezeichnung für Guttapercha Getah-Gutta vorgeschlagen zum Unterschied von Kautschu-Gutta- = Kautschuk, s. d.).

Die Eigenschaften der Guttapercha sind noch wenig untersucht, es können deshalb hierüber nur einige allgemeine Angaben gemacht werden.

Chemische Natur: Die Guttapercha ist wie der Kautschuk kein einheitlicher chemischer Körper. Außer der reinen Gutta enthält die Rohguttapercha noch Beisubstanzen wie die Guttaperchaharze, mineralische Beimengungen, depolymerisierte und oxydierte Anteile der Gutta, Resen und zuweilen auch einen der Paraffinreihe angehörigen Körper.

Die Beisubstanzen sind schon in dem Milchsaft, aus dem die Guttapercha gewonnen wird, vorhanden. Außer diesen natürlichen Beimengungen sind in der Rohgutta von der Gewinnung her noch Rindenstücke, Schmutz u. a. mineralische Beimengungen vorhanden. Die mineralischen Beimengungen sind in guten Handelssorten nur in geringer Menge vorhanden.

Die Guttaperchaharze[1]), die mehr einheitlicher Natur sind, als die Kautschukharze und näher untersucht sind, kommen zum Unterschied von Kautschuk in der Guttapercha in großer Menge vor. Diese Substanzen, die aus der Rohgutta durch Extrahieren mit Azeton erhalten werden und zum Teil gut kristallisieren, sind zumeist esterartige Verbindungen, Phytosterinester, die im Pflanzenreich weit verbreitet sind. Zum großen Teil sind es Lupeol- und Amyrinester.

Hillen fand in verschiedenen Guttaperchasorten α-Amyrinazetat und β-Amy

rinazetat $C_{32}H_{52}O_2$, in Guttapercha aus Neuguinea Lupeolcinnamat $C_{35}H_{48}O_2$.

Die Untersuchungen dieser Harze sind aber noch nicht abgeschlossen. Eine Zusammenstellung der bisher aus der Guttapercha isolierten Harzsubstanzen ist in der Monographie von G. H. Hillen, „Über Kautschuk und Guttaperchaharz", enthalten.[1])

Das Verhältnis zwischen Gehalt an Gutta G und Harz H, also $\frac{G}{H}$, ist sehr verschieden und schwankt zwischen 5:2 und 1:4.

Der Gehalt der Guttaperchasorten an reiner Gutta ist sehr verschieden, er schwankt zwischen 30—80%.

Die reine Gutta, die nach Harries[2]) aus dem Rohmaterial durch wiederholtes Auflösen des Rohproduktes in Benzol, Ausfällen mit Alkohol und Extraktion mit Azeton erhalten wird, hat dieselbe Zusammensetzung wie der Reinkautschuk $(C_{10}H_{16})_n$ = 88,15% Kohlenstoff und 11,85% Wasserstoff.

Die Verschiedenheit des Gutta- und Kautschukkohlenwasserstoffes ist wahrscheinlich nur auf Verschiedenheiten des Polymerisationsgrades zurückzuführen.

Nach den Untersuchungen von Harries läßt sich der Guttakohlenwasserstoff auf chemischem Wege in eine Verbindung von kautschukartigen Eigenschaften überführen.

Bei der trockenen Destillation von Guttapercha geht eine ölige, widerwärtig riechende Flüssigkeit über, die außer Wasser hauptsächlich aus Kautschin, Isopren und Herven besteht.

Morphologie: Die Guttapercha ist wie der Kautschuk ein ausgesprochenes Kolloid[3]). Die Behauptung einiger Forscher, die Gutta in kristallisiertem Zustande erhalten zu haben, sind nach neueren Untersuchungen nicht zutreffend.

Die Struktur der Guttapercha ist zellig, auch faserig. In der harten zähen Masse sind unter dem Mikroskop viele unregelmäßige sehr kleine Hohlräume zu sehen.

Physikalisches Verhalten[4]): Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Guttapercha hart und zähe, beim Erwärmen wird sie plastisch, nimmt jede Formänderung leicht an und behält sie beim Abkühlen bei. Dadurch unterscheidet sich die Guttapercha wesentlich vom Kautschuk.

Die Erweichungs- und Erhärtungstemperatur ist vom Harzgehalt der Guttapercha abhängig; je größer der Harzgehalt, desto schneller erweicht die Guttapercha, aber desto langsamer erhärtet sie wieder. Bei 25° C wird die Guttapercha lederartig, zähe, biegsam, wenig elastisch, bei 45° C teigigzähe, bei 62—65° C weich, geschmeidig und läßt sich leicht formen. Über 100° C wird Guttapercha klebrig und bei 150° C schmilzt sie zu einer dünnen, beweglichen Flüssigkeit, die sich beim Kochen bräunt und bei höherer Temperatur in Zersetzung übergeht.

Guttapercha ist leicht entzündlich und brennt mit helleuchtender rußender Flamme.

Das spez. Gewicht der Guttapercha schwankt zwischen 0,960—0,999. Im luftfreien Zustande ist Guttapercha schwerer als Wasser.

Guttapercha ist ein schlechter Wärmeleiter.

Gegen mechanische Einflüsse ist Guttapercha sehr widerstandsfähig und ist im Vergleich zum Kautschuk wenig elastisch.

Die Zugfestigkeit ist von dem Harzgehalt der Guttapercha abhängig, je mehr Harzgehalt, desto geringer ist diese. Beim Strecken wird Guttapercha immer zäher.

Die besten Guttaperchasorten widerstehen einem Druck von 24 kg auf 1 g erleiden aber dabei eine Formveränderung von 50—60%.

Für Gase ist Guttapercha ziemlich undurchlässig.

Wasser wird nur an der Oberfläche in meßbarer Menge aufgenommen.

Handelsguttapercha ist von rötlicher oder gelber Farbe, mindere Sorten sind dunkelfarbig. Reine Guttapercha ist farblos, färbt sich aber an der Luft rasch rötlichgrau.

Die sog. grüne Guttapercha, die nach Obach[5]) durch Extraktion von Blättern erhalten wird, ist durch Chlorophyll grün gefärbt. Bei Einwirkung von Licht und Luft bildet sich aus der zähen, dehnbaren Guttapercha unter Sauerstoffaufnahme eine bröcklige weiße Masse, die ein guter Elektrizitätsleiter ist. Guttapercha wird durch Reiben negativ elektrisch, ist ein schlechter Leiter für Elektrizität und trocken ein guter Isolator. Nach Wunschendorf beträgt der elektrische Widerstand der Guttapercha bei 24° (Kupfer als Einheitssubstanz) 6.10^{19} Einheiten.

Die elektrischen Eigenschaften der Guttapercha hängen vorzugsweise von der Qualität, vom Gehalt an Wasser und der Menge der Verunreinigungen ab.

Wird der Harzgehalt sehr vermindert, so übt dies auf den Isolierwiderstand und das Isoliervermögen keinen Einfluß aus. Mit der Dicke der Guttaperchahülle wächst auch die elektrische Stärke, d. h. der Widerstand gegen Durchschlagen bei elektrischen Spannungen.

Durch Einwirkung von Luft und Licht wird das Isoliervermögen nicht beeinträchtigt, aber solche Guttapercha ist dann positiv elektrisch.

Chemisches Verhalten: Gegen chemische Reagenzien ist Guttapercha im allgemeinen sehr widerstandsfähig. Unter Einwirkung von Luft und Licht findet, wie oben erwähnt, Sauerstoffaufnahme statt. Durch das Verhalten gegen Sauerstoff unterscheidet sich die Guttapercha sehr wesentlich von dem Kautschuk, die Guttapercha liefert sehr leicht Oxydationsprodukte.

Obach beobachtete, daß Guttapercha von Ozon[6]) in ungelöstem Zustande nicht angegriffen wird. Durch Einwirkung von Ozon auf Guttaperchalösungen erhielt Harries ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_6$, das mit dem Ozonid des Kautschuks identisch ist.

Mit Schwefel ist die Guttapercha weniger reaktionsfähig als Kautschuk und nimmt nur geringe Mengen davon auf.

Ein Zusatz von mehr als 10% Guttapercha zum Kautschuk verhindert nach Gottlob[7]) sogar das Vulkanisieren des Kautschuks. Mit Ammoniakgas, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff geht die Guttapercha keine Reaktion ein.

Im Wasser ist Guttapercha vollständig unlöslich. In kochendem Wasser und Dampf erweicht die Guttapercha, wird aber sonst in keiner Weise davon verändert.

Von ätzenden Alkalien, Salzlösungen, nicht oxydierenden Mineralsäuren, von konz. Salzsäure wird Guttapercha fast gar nicht angegriffen. Bei längerer Einwirkung von konz. Schwefelsäure verkohlt die Guttapercha. Rauchende Schwefelsäure bewirkt eine rasche Veränderung und wandelt die Guttapercha in eine schleimige Substanz um, wobei Schwefeldioxyd entwickelt wird. Konz. Salpetersäure wirkt schon in der Kälte auf Guttapercha ein und löst sie beim Kochen unter Entwicklung brauner Dämpfe.

Gegen konz. Flußsäure verhält sich Guttapercha indifferent, deshalb werden Gefäße aus Guttapercha zur Aufbewahrung von Flußsäure verwendet.

Lösungsmitteln gegenüber verhält sich Guttapercha ähnlich wie Kautschuk. Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, Benzol, Terpentinöl, Petroleum in der Wärme, Alkohol und Äther nur teilweise. Im Azeton sind nur die Guttaperchaharze löslich, die Gutta selbst ist unlöslich. Guttaperchasorten, die zum Teil durch Behandeln mit Äther, alkoholischer Schwefelkohlenstofflösung oder Petroläther entharzt sind, bezeichnet Obach[8]) als chemisch „gehärtet". Solche „gehärtete" Guttapercha soll haltbarer und besser sein, als die nicht von Harzen teilweise befreite. Gereinigte Guttapercha wird hauptsächlich da gebraucht, wo es darauf ankommt, ein zähes, elastisches, bei niedrigen Temperaturen nicht sprödes Material zu erlangen, welches spezifisch leichter als Wasser ist.

Physiologisches Verhalten: Beste Handelsguttapercha ist geschmacklos und besitzt einen unangenehmen, charakteristischen Geruch.

Materialprüfung[9]): Die Untersuchung der Guttapercha erstreckt sich auf die Bestimmung von Wasser, Asche, organischen, mechanischen Verunreinigungen (Waschverlust) und Harzbestandteilen. Ferner sind die mechanischen und elektrischen Prüfungen für die Bewertung der Guttapercha von Bedeutung.

Die Guttapercha wird nach Gottlob[10]) in folgender Weise analysiert: Die Probe wird in zwei Teile zerschnitten, wovon der eine zur Bestimmung des Wassergehaltes in einem Gasstrom erhitzt wird, der den entweichenden Wasserdampf in ein mit Schwefelsäure beschicktes tariertes U-Rohr führt, wo er absorbiert und zur Wägung gebracht wird. Aus dem anderen Teil wird das Harz mit kaltem Äther extrahiert und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und sorgfältigem Trocknen gewogen. Es bleiben Gutta und Schmutz zurück, die durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in Chloroform getrennt werden können. Die so erhaltene Gutta wird im Vakuum getrocknet, hierauf in Form einer Platte von bestimmten Dimensionen gebracht und kann nun so zur Bestimmung ihrer physikalischen Eigenschaften (Elastizität, Festigkeit usw.) verwendet werden.

Am schnellsten, wenn auch ungenau, bestimmt man den Harzgehalt der Gutta mit dem von Obach[11]) angegebenen Apparat. Er besteht im Prinzip aus zwei großen Reagenzröhren, die oben durch ein feines, u-förmig gebogenes Rohr kommunizierend verbunden werden können. In dem einen Rohr befindet sich Äther, in das andere wird die gewogene Guttaperchaprobe in fein zerschnittenem Zustande eingefüllt. Nun wird durch eine sinnreiche Vorrichtung der Äther aus seinem Rohr zur Guttapercha hinübergepreßt, einige Zeit mit ihr in Berührung gelassen und wieder zurückgetrieben. Dann wird mit einem eigens dazu eingerichteten Aräometer das spez. Gewicht der ätherischen Harzlösung bestimmt, aus dem man nach von Obach sorgfältig

ausgearbeiteten Tabellen direkt den Harzgehalt der Guttapercha berechnen kann.

Die chemische Analyse ermöglicht noch weniger wie beim Kautschuk ein Urteil über die Brauchbarkeit und den Handelswert des Rohproduktes. Guttaperchasorten, deren Analysen sehr gut übereinstimmen, verhalten sich doch beim Gebrauch sehr verschieden. Es scheint demnach, daß die reine Gutta selbst nicht immer bei allen Arten gleiche Eigenschaften besitzt; vielleicht hängt diese merkwürdige Erscheinung mit intramolekularen Verschiedenheiten, besonders von wechselnder Größe des Molekuls zusammen. Immerhin ist besonders das Verhältnis von Harz zur Gutta von so hoher Bedeutung, daß man dieses Verhältnis zur Kennzeichnung der verschiedenen Qualitäten heranziehen kann, und zwar bezeichnet man die Sorten mit 1, 2, 3 usw., je nachdem in ihnen —10 kg Guttapercha als Normalgewicht angenommen — 1, 2 oder 3 kg Harz enthalten sind; die Zwischensorten teilt man noch zur genaueren Kennzeichnung wieder in je 4 Qualitäten — nach je ¼ kg Mehrgehalt an Harz — und bezeichnet sie danach mit a, b, c und d. Eine Rohgutta von der Qualität 3c enthält also z. B. 3¾ kg Harz auf 10 kg Guttapercha.

Die Analyse der mechanisch gereinigten und zum Gebrauch fertigen Guttapercha unterscheidet sich kaum von der des Rohproduktes, ist also im Verhältnis zur Analyse von Kautschukwaren unverhältnismäßig einfacher. Das liegt hauptsächlich in der Natur der Verwendungsweise der Guttapercha und am Fehlen des freien und gebundenen Schwefels.

Die Bestimmung des Erweichungspunkts wird nach Obach[12]) in folgender Weise ausgeführt: Gleiche Streifen verschiedener zu untersuchender Sorten bzw. fertiger Waren werden in einem Rahmen durch Federn unter Tension gehalten. Der Apparat steht in einem mit Thermometer versehenen geheizten Wasserbade und ist derart eingerichtet, daß in dem Augenblick, in dem die Feder die weichgewordene Guttapercha wegdrückt, ein elektrisches Läutewerk ertönt, worauf man die Temperatur abliest. Auch die Zeit, die eine geschmolzene Probe gebraucht, um wieder zu erhärten, wird gemessen.

Die physikalischen und mechanischen Prüfungen sind dieselben wie beim Kautschuk und dem Verbrauchszweck angepaßt. Hierüber werden in dem Spezialwerk von Obach nähere Angaben gemacht.

Von besonderer Bedeutung sind der Isolationswiderstand, die Induktionskapazität und die Messung der Durchschlagsfestigkeit nach bekannten Methoden.

Technologisches: Von besonderer Bedeutung für das technische Verhalten ist die Gewinnung und Verarbeitung der Guttapercha.

Die Guttapercha wird gewonnen aus dem Milchsaft von Pflanzen aus der Familie der Sapotaceen. Diese Bäume, die hauptsächlich im Malayischen Archipel vorkommen, werden gefällt und mit ringförmigen Einschnitten versehen. Der austretende Milchsaft gerinnt an der Luft, wird abgekratzt und in Spitzbeuteln gesammelt. Die Masse wird dann in der Faktorei herausgenommen, in heißem Wasser erweicht und durch Kneten mit der Hand oder in Maschinen von Unreinheiten befreit.

Die sog. getrocknete, formlos zusammengepreßte Guttapercha bildet die rohe Handelsguttapercha, auch „Getah mutah" genannt und ist oft noch mit Harzen, Sägemehl, Erde, Ton und Produkten aus sog. Pseudoguttabäumen vermischt.

Die Rohgutta muß für die Verarbeitung zunächst gereinigt werden. Die Reinigung kann auch auf mechanischem Wege, auf Waschwalzen, in Knetapparaten oder auf chemischem Wege durch Behandeln mit Ätzalkalilösung und durch teilweises Herauslösen der harzartigen Bestandteile (s. chem. Verh., „gehärtete" Guttapercha) geschehen.

Die gereinigte Guttapercha wird in ähnlicher Weise wie der Kautschuk zu Guttaperchawaren verarbeitet.

Guttapercha läßt sich vermöge seiner physikalischen Eigenschaften leicht zu Platten auswalzen und in Formen pressen. Zur Herstellung dünnwandiger Blätter, Ballons u. dgl. gießt man nach Marzahn[12]) Guttaperchaschwefelkohlenstofflösung auf Platten aus und fügt nach Verdunstung der Lösungen die Ränder zusammen. Guttaperchafirnisse und -kitte sind gute Dichtungs- und Befestigungsmittel.

Guttapercha kann auch mit Schwefel vulkanisiert werden und je nach der Brenntemperatur läßt sich eine mehr oder weniger harte Masse gewinnen; doch hat die Vulkanisation von Guttapercha keine praktischen Vorteile und wird so gut wie gar nicht ausgeübt. Für die Zahnheilkunde (Ausfüllen hohler Zähne, künstliche Gebisse) stellt man gebleichte Guttapercha her. Man löst Handelsguttapercha in Chloroform, schüttelt die Lösung mit Wasser, läßt stehen, zieht ab und destilliert die klare Lösung vorsichtig ab. Die weiche, gereinigte, gelbliche Guttaperchamasse wird in Stängelchen gerollt. Behandelt man die Guttapercha-Chloroform

lösung mit Knochenkohle, so erhält man nach Abdestillieren des Filtrates weiße Guttapercha. Setzt man zu obiger Lösung Karmingummischleim (1:900) zu, schüttelt gut und destilliert ab, so erhält man nach dem guten Durchkneten eine rosagefärbte Guttapercha für Zahngebisse, welche unter Wasser aufzubewahren ist.

Durch Einwirkung von Luft wird Guttapercha spröde und rissig infolge Oxydation, besonders wenn gleichzeitig Belichtung stattfindet, doch tragen zu dieser unliebsamen Veränderung auch Wechsel von Feuchtigkeit und Trockenheit, sowie andere noch nicht ermittelte Ursachen bei. Sowohl fertige Guttaperchaartikel[13]), als auch bestes Rohmaterial halten nicht stand; ein Lackieren (Abschluß der Luft) ist, wenn angängig, empfehlenswert (chirurgische Artikel), 4%ige Formaldehydlösung soll konservierend wirken. Im Wasser liegende Guttapercha hält sich am besten. Nur werden submarine Kabel öfter durch Seetiere wie Limnorium lignorum oder tenebrans angegriffen und können nur durch eine sorgfältige Metallarmatur davor geschützt werden. Auf dem Lande wird Guttapercha manchmal von Ratten und der Templetonia cristallina (ein mikroskopisch kleines Insekt aus der Familie der Podura) angefressen, deshalb können mit Guttapercha isolierte Leitungen nur durch Einbetten in Zement geschützt werden.

Verwendbarkeit: Da Guttapercha gegen Chemikalien sehr unempfindlich ist, eignet sie sich vorzüglich zur Fabrikation von Trichtern, Schläuchen, Spritzen, Flaschen (z. B. zur Aufbewahrung von Flußsäure) und für andere chemische Zwecke.

Die Eigenschaft[14]) der Guttapercha, in der Wärme plastisch zu werden, jede beliebige Formänderung leicht anzunehmen und sie, wieder abgekühlt, sehr genau mit aller Feinheit beizubehalten, wird bei der Untersuchung von Geschützrohren und in der Galvanoplastik zu Münz- und Medaillenabdrücken, Klischees benutzt.

In der Technik benutzt man auch Pumpenklappen, Rahmen, Ringe, Preßkolben, Treibriemen aus Guttapercha. In der Medizin, in der Zahnheilkunde und in der Wundbehandlung wird die Guttapercha verwendet. Auch in Form von Guttaperchapapier (Percha lommellata) zu Verbänden und in 10%igen Lösungen in Chloroform unter der Bezeichnung Traumaticin. Die wichtigste Verwendung aber ist die für Isolierung von Land- und Seekabeln.

Nach Clouth[15]) sind die Abfälle, die sich bei der Fabrikation ergeben, und das Altmaterial, das der Konsum durch Verbrauch und Verschleiß abstößt, bei der Guttapercha wesentlich wertvoller, als beim Kautschuk, da sie an und für sich rein, nicht wie bei letzterem, mit fremden Stoffen gemischt und nicht vulkanisiert sind. Die Abfälle bei der Fabrikation können daher ohne weiteres wieder verwendet werden. Der Wert des Altmaterials ist abhängig von dem mehr oder minder hohen Grade der Oxydation und von den chemischen Beeinflussungen, die es durch Einwirkung gewisser Säuren und sehr hoher Trocknung erlitten hat. Altmaterial letzterer Art ist deshalb manchmal fast wertlos, während nur oxydiertes durch Behandeln mit heißem Wasser unter Zusatz kaustischer Soda, mit Benzin oder Terpentin, durch Waschen, Kneten und Vermischen mit frischem, neuen Material wieder verwendbar gemacht werden kann.

Von Ersatzstoffen sind nach Marzahn[16]) zunächst die sog. „Pseudogutta" zu erwähnen. So z. B. Mundargutta von Calotropis gigantea, isoliert schlecht, doch zum Imprägnieren von Faserstoffen brauchbar, Garancin aus dem Safte der Munjeetpflanze (indischer Krapp, Rubia munjista) gewonnen, nicht praktisch verwendbar; Pauchontee von Isonandra acuminata, indischer Guttabaum von der Malabarküste, Gutta hart und brüchig, unbrauchbar. Gutta-Shea von Butyrospermum Parkii, Sheabutterbaum, enthält 0,5—0,7% guttaähnlichen Kohlenwasserstoff, Brauchbarkeit zweifelhaft. Der einzige brauchbare natürliche Ersatzstoff für Guttapercha ist Balata von Sapota Mülleri oder Mimusops globosa, dem Kugelbaum (bully oder bullet tree) gewonnen.

Von der Guttapercha unterscheidet sich die Balata[17]) hauptsächlich dadurch, daß der Guttagehalt im allgemeinen bedeutend geringer ist, als bei der ersteren. Während gute Guttapercha auf 5 Teile Gutta nur etwa 1 Teil Harz enthält, kommen bei der Balata auf 5 Teile Gutta ungefähr 4 Teile Harz. Der allgemeine Charakter der Balatabestandteile entspricht denen der Guttapercha.

Ein der Guttapercha ähnliches Produkt ist auch Chicle-Gummi[18]). Dieses Produkt, der eingedickte Milchsaft des in Mexiko heimischen Baumes Achras Sapota L., wird in Amerika in großen Mengen zur Herstellung von Kaugummi (chewing gum) benutzt.

Außerdem gibt es eine Reihe von künstlichen Guttaperchaersatzstoffen[19]) wie „Gutta française", „Gutta Gentzsch", „Guttalin", die aus Mischungen bestehen. Ferner werden Zelluloid, Ebonit, Ambroin

Velvritil als Ersatzstoffe für Guttapercha benutzt.

Die in der Kabelindustrie als Bindemittel zwischen Kupferleiter und Guttaperchahülle verwendete sog. Chattertonmischung ist ein Gemisch von Guttapercha, Kolophonium und Teer.

Warenkunde: Die Rohguttapercha ist in Form und Farbe sehr verschieden. Rundliche, eckige, langgestreckte, flaschenförmige, tierähnliche Formen von rötlichbrauner Farbe, hart wie Holz, kommen im Handel vor.

Je nach dem Produktionsland werden eine große Menge Qualitäten unterschieden. Obach[20] unterscheidet vier Hauptgruppen: 1. Beste Sorte von Palaquium-Arten und zwar Pahang, rot Bulongan und rot Banjer, meist als „Pahang" gehandelt; 2. Mittelsorten von Payena: Bagan goolie soondie, goolie rot soondie und Serapong goolie soondie; 3. weiße Gutta mittlerer Qualität von unbekannten Bäumen: Bulongan weiß, gemischt weiß und Banjer weiß und 4. gemischte Sorten: Sarawak gemischt, Padang gekocht, Banca gekocht, meist minderwertig. Diese gekochte Guttapercha stammt von den Sammelresten, die in heißem Wasser erweicht und zusammengeknetet werden. Beste Handelsguttapercha hat weiß-rötliche oder gelbliche Farbe; mindere Sorten sind dunkelfarbig. Die sog. grüne Guttapercha wird wie schon erwähnt, durch Extraktion von Blättern und Holzteilen gewonnen und enthält Chlorophyll.

Handelszentren: Die Guttapercha wird ebenso wie der Kautschuk auf den großen Auktionen in London, Amsterdam, Hamburg nach Muster und nach englischem Gewicht gekauft. Eine Sorte von ganz bestimmter Herkunft zu kaufen ist nicht möglich, man muß die Partien nehmen wie sie an den Markt kommen und wie sie von den Händlern in Singapore oder Makassar, den Hauptstapelplätzen, zusammengesetzt werden. Die zum Teil mit Chiffern (die nach den Häusern wechseln) bezeichneten Stücke sind einzig nach ihren mechanischen Eigenschaften zusammengesetzt. Die Verbraucher in Deutschland kaufen die Guttapercha meist von den großen Importhäusern über Holland oder in Hamburg.

Volkswirtschaftliches und Wirtschaftgeographisches[21]: Die Guttaperchapflanzen sind meist Bäume oder Sträucher aus der Familie der Sapotaceen (Paloquium- und Payenna-Arten) und kommen hauptsächlich auf der malayischen Insel, auf Sumatra und Borneo vor. Der Hauptlagerplatz ist Singapore. Von hier aus geht die größte Menge nach England.

Die Einfuhr nach England betrug im Jahre 1916 3000 t, 1918 4784 t.

Die Preise für Guttapercha wechseln sehr. Im Jahre 1914 wurde für 1 kg gute Guttapercha 6,90 M. bezahlt.

Während des Krieges war Deutschland vollständig von der Zufuhr von Guttapercha abgeschnitten, daher mußten Ersatzprodukte für Guttapercha in erhöhtem Maße herangezogen werden.

Kurze Zusammenfassung der technischen Vorzüge sowie der Mängel und Werkstoffes: Die Vorzüge der Guttapercha sind die Eigenschaft, in der Wärme plastisch zu werden und beim Abkühlen jede Formenänderung beizubehalten, die große Widerstandsfähigkeit gegen den Durchgang des elektrischen Stromes und die Beständigkeit gegen den Einfluß des Seewassers.

Ein großer Nachteil für die Verarbeitung ist die wechselnde Zusammensetzung.

Literatur:

Die Literatur über Guttapercha ist nicht sehr umfangreich, die wenigen Arbeiten sind in den angeführten Werken zusammengestellt. Eingehend sind nur die Guttaperchaharze untersucht.

E. Obach, Die Guttapercha, Dresden 1901.
A. Tschirch, Die Harze und Harzbehälter, Leipzig 1906.
P. Alexander, Guttapercha, Muspratts Chemie, 1917, S. 649/51.
Marzahn, Materialienkunde für den Kautschuktechniker, Dresden 1906.
Fr. Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata.
W. Zieser, Beiträge zur Kenntnis des Kautschuks und der Guttapercha, Dissertation, Bern 1907.
P. L. Shermann, The Guttapercha and Rubber of the Philippine Islands.
Th. Seligmann, Le Cautschouc et la Guttapercha, Paris 1896.
E. Jungfleisch, La Production de la Gutta Percha, Paris 1892.
K. Gottlob, Jahrbuch der Kautschukindustrie, Literarische Beilage zum Gummikalender 1908.
R. Hoffer, Kautschuk u. Guttapercha, Wien 1892.
P. Müller, Beiträge zur Chemie der Guttapercha und des Kautschuks, Dissertation, Bern 1905.

Besondere Hinweise.

1. G. H. Hillen, Über Kautschuk und Guttaperchaharze, Bern 1912. N. H. Cohen, Dissertation Utrecht 1906. Jacobson, Gummiztg. **30**, 5—6, 28—30, 53 bis 56 (1916).
2. Gottlob, Dissertation, Kiel. Harries, Ber. chem. Ges. **38**, 3985 (1905); **49**, 1200, 1390 (1916).
3. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **4**, 23.
4. Marzahn, Materialienkunde 162—163 (1906).
5. Obach, Die Guttapercha, Dresden 1901.

6. Harries, Ber. **38**, 3995 (1905); **49**, 1200, 1390 (1916).
7. Gottlob, Jahrbuch der Kautschukindustrie, Literarische Beilage Gummikalender 349 (1908).
8. Obach, Die Guttapercha, Dresden 1901.
9. Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Berlin 1911.
10. Gottlob, Jahrb. d. Kautschukind. 355 bis 356, (1908).
11. Obach, Die Guttapercha, Dresden 1910.
12. Marzahn, Materialienkunde, 165 (1906).
13. Derselbe, Materialienkunde 167 (1906).
14. Obach, Die Guttapercha 85 (1901).
15. Clouth, :ummi, Guttapercha, Balata 211, 1899.
16. Marzahn, Materialienkunde 167 (1906).
17. Tschirch u. Schereschewski, Arch. d. Pharm. 358 (1905).
18. Dieselben, Dissertation, Bern 1905.
19. Marzahn, Materialienkunde 159 (1906).
20. Obach, Die Guttapercha 1901.
21. Clouth, Guttapercha u. Balata 179 (1899). Hillen, Jahresber. Z. angew. Ch. **28**, 349 (1915).

G. H. Hillen.

H

Haare und Borsten für Bürsten und Pinsel.

Als Werkstoffe für die Bewehrung der Bürsten und Pinsel oder die Bildung der Pinselköpfe kommen überwiegend zur Verwendung: Federn, Haare und Borsten. Obwohl man unter dem Begriff Borsten in der Bürsten- und Pinselfabrikation schlechthin nur Schweineborsten versteht und andererseits eine scharfe Grenze zwischen Haaren und Borsten nicht gezogen werden kann, faßt man Haare und Borsten auch unter dem Sammelbegriff Haare zusammen, unterscheidet dann aber zwischen weichen und harten Haaren. An Stelle der letzteren kommen vielfach auch Ersatzstoffe aus dem Pflanzenreich zur Anwendung. Neben den Federn, Haaren und Borsten und deren Ersatz werden zu Pinselköpfen noch verarbeitet Glasfäden (Glaspinsel) und Metalldrähte (Brennpinsel).

Die Feder ist gewissermaßen ein von der Natur fertig gelieferter Pinsel (Federpinsel). Ihr haften jedoch maltechnische Mängel an, wenn auch einzelne Federn für maltechnische Zwecke gut sind; so z. B. das Schnepfengranl, eine kleine spitze Feder aus dem Flügel der Schnepfe. — Die weichen Haare werden vertreten durch die Dachshaare, Eichhörnchen-, Marder- (Zobel-), Iltis-, Biber-, Otter- und Menschenhaare. Zu den harten Haaren gehören: Ziegen-, Hunde-, Bären-, Roß-, Ochsen- und Yackhaare, Esel- und Maultierhaare, Kamelhaare und die Borsten. Als Ersatzstoffe für die letzteren kommen in Betracht: Kokosfaser (Coir), Pflanzenfiber, Piassava, Wurzeln u. a.

Anwendung finden z. B. die als Schnepfengranl bezeichneten Federn zur Herstellung von Zeichenpinseln für Aquarell- und Ölfarbenmalerei. Die Dachshaare (Grannenhaare) werden verarbeitet zu feineren Malerpinseln, Lackier-, Anstrich-, Vergolder- und Rasierpinseln. Eichhörnchen-, Marder-, Iltishaare ergeben feine Malerpinsel, Tusch- und Schminkpinsel. Zobelhaare liefern ganz feine Miniaturpinsel, mit denen man auf Elfenbein usw. malt, sowie die feinen Schreibpinsel der Chinesen. Die letzteren werden auch aus Menschenhaaren hergestellt. Ziegenhaare werden zu feinen Malerpinseln, Lackier- und Rasierpinseln verarbeitet; Hundehaare ergeben grobe Maurer- und Anstreicherpinsel. Aus den groben Schweineborsten werden erzeugt: Maurer-, Weiß-, Maler- und Ringpinsel und aus den feinen und feinsten Borsten: Lackier-, Rasierpinsel und die großen Schreibpinsel der Chinesen sowie die Pinsel für orientalische Malereien. Agavefasern finden Verwendung bei der Herstellung der Maurerquasten und ordinärer Pinsel.

Menschenhaare. Der größte Markt für Menschenhaare war bisher Canton in China. Hier wird die Ware nach der Länge gehandelt. Sorte AAAAA soll 30—35% Haare in einer Länge von mindestens 48 cm enthalten, bei Sorte AAAA genügen 25—30%, bei Sorte AAA 20—25%. Von Canton geht die Ware überwiegend nach Marseille, Hamburg und New-York. Die Ausfuhr betrug 1910 9300, 1911 9300 und 1912 9800 Pikul zu 60,5 kg.

Ziegenhaare. Beim Ziegenhaar schätzt man die seidenartige Weichheit. Die schönsten und längsten, besonders auch die weißen Ziegenhaare liefern Italien und die Schweiz. Die aus der Türkei kommenden Ziegenhaare (Ziegenwolle) führen den Namen Angorahaar oder Mohair (englische Bezeichnung).

Roßhaare. Unter Roß- oder Pferdehaar versteht man die aus Schweif und Mähne kommenden ziemlich festen Haare des Pferdes. Man unterscheidet im allgemeinen: Schweifhaare, Mähnenhaare und Kurz- oder Stutzhaare. Die rohen Roßhaare werden nach Farbe, ev. auch nach der Güte sortiert, gekocht und gekämmt. Gewöhnlich hat man für die bunten Haare keine Verwendung, man färbt sie schwarz. Weiße Roßhaare sind seltener und entsprechend teurer. Man bleicht sie und unterscheidet nach der Zurichtung in Glanz- und Kreidehaar. Die Haupteinfuhrländer sind Rußland, Galizien, Amerika, China, Italien, Schweiz und Skandinavien.

Ochsenhaare kommen fast nur in bunten Farben vor, sie entstammen dem Schweif, sind kräftig, aber leicht gewellt, was sich auch durch Strecken nicht ganz beseitigen läßt. Infolgedessen ist ihre Verwendung beschränkt.

Borsten. Unter Borsten werden stets Schweineborsten verstanden. Sie bilden wegen der Vielseitigkeit ihrer Verwendung und der Menge, in der sie verwendet werden, den wichtigsten Werktstoff der Bürsten- und Pinselfabrikation. Die Borsten entstammen dem zahmen oder dem wilden Schwein. Man unterscheidet je nach dem Stand der Borsten auf dem Körper des Tieres: Kamm- oder Rückenborsten und Seitenborsten. Die letzteren sind weicher. Je steifer und länger die Borsten sind, desto wertvoller sind sie. Weiße Borsten sind bei gleicher Kraft teurer als schwarze, graue oder andere. Am wertvollsten sind also die langen, weißen, steifen Borsten. Die kräftigsten Borsten erhält man in der Regel von den Schweinen der kalten und gemäßigten Zonen.

Die Borsten werden durch Scheren Raufen oder Schaben nach dem Abbrühen des Tieres oder endlich auch beim Gerben (Kalken) der Haut gewonnen. Die kalt ausgezogenen Borsten haben den Vorzug vor den gebrühten und die vom Landschwein durch Scheren gewonnenen Borsten (Sommerware) sind nicht so kräftig, lebendig und glanzvoll in der Farbe wie die gerauften. Die gekalkten Borsten sind brüchig und somit minderwertig. Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Borsten bedürfen der Zurichtung. Die Borstenzurichtung zerfällt in die Rohborstenzurichterei und die Fertigzurichterei. Die erstere umgreift, wenn von der für ausländisches Material vorgeschriebenen Desinfektion abgesehen wird, das „Aufteilen und Aufmischen", „Überziehen" und „Büschelbinden". Der Auftelier sortiert die Borsten nach Farbe (Aufmischen), Länge und Stärke, nachdem er sie erforderlichenfalls zuvor eingeweicht hat. Die gerauften Borsten werden entweder gleich nach der Gewinnung sortiert, wie es zum Beispiel in China geschieht oder sie kommen, wie die anderen Borsten, unsortiert, in Bunde gepackt als Rohborsten in den Handel. Nach dem „Aufteilen" werden die Borsten sortenweise durch Nadelkämme gezogen (Überziehen), um die zwischen den Borsten befindliche Wolle (Schweinswolle) zu entfernen und den dabei gebildeten „Handvollen" Schluß zu geben. Diese werden schließlich abgebunden. Die beim „Aufteilen" und „Überziehen" entstehenden Abfälle nennt man „Zwick". Dieser wird ebenso wie der später beim Fertigzurichten noch entstehende Zwick in einer Art Reißwolf aufgelöst und gereinigt (geputzt). Die hierauf durch Aufhecheln gewonnenen langen Borsten bezeichnet man als Zwickstoß. Die Pinselfabrikanten kaufen vielfach halb zugerichtete Borsten und behandeln sie für ihre Zwecke weiter, doch verarbeiten auch sog. Zurichtereien die halbzugerichteten Borsten bis zur fertig zugerichteten, gebleichten oder gefärbten Borste. Das Fertigzurichten besteht im Abbinden der Borsten zu sog. Bäckerbunden, Kochen, Trocknen, Aufmischen, Aufstoßen, Aufziehen, Abstechen, Mischen, Zupfen und Abbinden zu Bunden. Da die meisten Borsten beim Auskochen die Neigung haben krumm zu werden (die indischen Borsten machen hiervon eine Ausnahme) und auch von Natur krumme Borsten in den Handel kommen, müssen die Borsten vor dem Kochen, damit sie gerade bleiben bzw. gerade werden, zu „Bäckerbunden" abgebunden, gerade gebunden werden. Dies geschieht in der Weise, daß die Borsten in Bündel von etwa 4 cm Durchmesser geteilt, zwei Teile, Kopf auf Schwanz und Schwanz auf Kopf, aufeinander gelegt und dann zusammengebunden werden. Die so gewonnenen Borstenbündel bezeichnet man als „Bäckerbunde", weil sie nach dem Kochen vielfach im Backofen getrocknet wurden und auch noch getrocknet werden. Nach dem Trocknen werden die Bunde aufgebunden, die Borsten werden gemischt, um im Durchschnitt möglichst gleichmäßige Ware zu bekommen, sodann durch Hindurchziehen durch den Kamm aufgestoßen, schichtenweise auf der Werkbank ausgebreitet (Aufziehen), bündelweise abgeteilt (abgestochen), ausgemischt, d. h. reingekämmt und gezupft, d. h. durch Ausziehen aus dem Bündel der Länge nach in verschiedene Sorten gebracht und schließlich wieder abgebunden.

Die Borsten, welche beim Zupfen übrig bleiben, bezeichnet man als Stock; sie dienen zur Anfertigung geringer Pinselsorten. Ist ein Bleichen und Färben erforderlich, so wird dies im Anschluß an die vorstehend gekennzeichneten Arbeiten vorgenommen.

Die meisten Borsten liefern Rußland und Galizien. Weiter kommen brauchbare Borsten aus den Donauländern, China, Indien und Bessarabien. Nicht jedes Schwein trägt Borsten, so hat das englische Schwein z. B. fast gar keine Borsten, die amerikanischen Schweine, die Schweine in Italien, Spanien und Portugal sowie die meisten Schläge in Frankreich besitzen eine fast borstenlose Haut. Das chinesische Schwein ist auch nur sehr schwach behaart, doch wird die geringe Borstenmenge eines Tieres wettgemacht durch die massenhafte Verbreitung des Schweines. China ist der Hauptkonkurrent Rußlands in der Borstengewinnung. Weitaus der größte Teil der chinesischen Borstenausfuhr geht über Tientsin und Hankon. Das südchinesische Borstengeschäft hat seinen Sitz in Canton und Hongkong. Die aus Südchina in den Handel kommende Ware ist eine Mischung von Szehuaner und Kuangtuner Borsten, denn die südchinesischen Borsten sind für sich allein zu weich, vielfach auch zu kurz. Cantoner Borsten sind an der Packungsart erkennbar, sie sind am unteren Ende gebündelt. Im Handel unterscheidet man:

Schwarze, sortiert und zwar:
A in Längen von 3¾—4¼ Zoll englisch
B „ „ „ 3¼—3¾ „ „
C „ „ „ 2½—3 „ „
Das Cantoner Sortiment besteht gewöhnlich aus 25% A, 25% B und 50% C.

Als Hauptstapelplatz für Borsten hat sich Leipzig den ersten Platz für den Borstenhandel erobert und die Zufuhr in erster Linie aus Rußland (Sibirien), Rumänien, Galizien, Bulgarien, den Donauländern, Österreich-Ungarn zu sichern gewußt. Der Handel Chinas geht fast nur über London. Nach dem Standard der Leipziger Messe werden die beiden Hauptarten von Borsten: Rücken- und Seitenborsten nach ihrer Differenzierung in 35 Unterarten, nach den Gebieten geteilt, in denen sie gewonnen werden. Die sibirischen Borsten gelten als die besten.

Kokosfaser, auch Kokosbast oder Coir genannt, ist der braune faserige Stoff, mit dem die harte Schale der Kokosnüsse umhüllt ist. Die Nüsse müssen zwecks Gewinnung guter Borstenfasern als Nebenprodukt voll ausreifen und dürfen nicht zu klein sein, da kleine Nüsse zu kurze und nicht genügend steife Fasern liefern. Zwecks Gewinnung der Fasern werden die Nüsse einige Tage lang in Meerwasser eingeweicht und alsdann so lange mit Steinen bearbeitet, bis die Faser sich ablöst. Sie wird dann durch Holzkämme gezogen, um sie zu säubern, d. h. von kurzen Fasern und fremdem Beiwerk zu trennen. Hierauf folgt das Trocknen. Die so gewonnenen Borstenfasern sind besser als die sog. Maschinenfasern. Diese werden in der Weise gewonnen, daß die Schalen 5 Tage in Wasser eingeweicht, dann in einem Brecher zerkleinert und hierauf mittels einer Art Reißwolf aufgelöst werden. Die dabei sich ergebenden langen Fasern werden nach dem Waschen und Trocknen sorgfältig gehechelt und schließlich bündelartig abgebunden. 1000 Nüsse ergeben etwa 70—80 kg Borstenfasern.

Die rohe Kokosfaser hat eine Länge von 15—33 cm und eine Maximaldicke von 0,05—0,30 mm. An den Enden ist sie dünn, in der Mitte dick. Sie ist außerordentlich fest und außerordentlich widerstandsfähig im Wasser. Lufttrocken enthält die Faser 11,28%, mit Wasserdampf gesättigt 17,9% Wasser. Völlig getrocknet liefert sie 1,49% Asche, welche fast gänzlich aus kleinen Kieselskeletten verbrannter Parenchymzellen besteht. Die Farbe der Faser ist so intensiv, daß die für Farbenreaktionen dienenden Flüssigkeiten, Jod und Schwefelsäure, schwefelsaures Anilin, keine Anwendung für den Nachweis der Faser finden können. Mit Kupferoxydammoniak behandelt nimmt indessen die Faser unter merklichem Aufquellen eine ausgesprochene Blaufärbung an. Sie besteht vorwiegend aus Bastzellen, ferner enthält sie zarte Porenbreitzellen, schmale Poren- und Spiralgefäße und stark verkieselte Parenchymzellen, welche in Form eines Bastparenchyms, nämlich in langen, den Bastzellen parallelen Reihen auftreten. Die Bastzellen erreichen gewöhnlich nur eine Länge von 0,4—0,96mm. Ihre Maximalbreite schwankt zwischen 0,012—0,020 mm und beträgt gewöhnlich 0,016 mm. Die Wandverdickung ist ungleichartig.

Die Kokosfaser läßt sich bleichen, man bleicht aber nur die lichten Sorten. Dies geschieht durch Einlegen in Sodalösung und Herauswaschen aus dieser, Behandeln im Bleichbad (Chlorkalk und Soda), Spülen und Trocknen.

Fiber (Mexican Fibre oder Mexican Grass) ist die (englische) Bezeichnung für die Fasern aus den fleischigen Blättern der Agave mexicana und Agave americana.

Durch entsprechende Vorbereitung und Färbung erhält man weiße, schwarze und graue Fiber, letztere durch Mischen von weißen, schwarzen und braunen Fasern. Je nach Vollkommenheit der Zurichtung ergibt sich gehechelte und gezogene Fiber. Um beim Schwarzfärben die Faser möglichst borstenähnlich zu machen, setzt man dem der Nachbehandlung dienenden holzessigsauren Eisenbad keine Schlemmkreide zu, wendet vielmehr ein Appreturbad aus Gelatine, Schmierseife, Blauholzextrakt, Gelbholzextrakt und holzessigsaurem Eisen an und bürstet die Faser nach dem Abtropfen trocken und glänzend. Das so gewonnene Erzeugnis nennt man „Schwarze Glanzfiber".

Piassava (Piassaba) sind die bis 4 m langen mehr oder weniger zähen und festen Fasern bzw. Faserstränge, die bei gewissen Palmensorten an den Blattscheidenwinkeln herauswachsen. Die ursprünglich (und zwar im Jahre 1844 in England) eingeführte Sorte stammte von der Piassaba-Palme. Der Name ist später auch auf die Faserstränge anderer Palmensorten angewendet worden. Die zuerst eingeführte Sorte ist die qualitativ beste und führt den Handelsnamen „Para-Piassava" oder kurz Para, wird auch MonkeyGrass oder ParaGrass genannt. Sie kommt von der Leopoldinia-Piassaba-Palme, welche beiderseits der Grenze von Brasilien und Venezuela wächst. Die Farbe ist hell- bis dunkelrotbraun, die Faser bis zu 3 mm breit, von flach rechteckigem Querschnitt, fühlt sich weich und elastisch an und ist sehr zähe.

Wurzeln (Reißwurzel, Grenelle). Die Wurzelfasern werden vor der Verwendung einer Reinigung unterzogen. Der Reinigungsvorgang ist in verschiedenen Betrieben verschieden und bisweilen auch mehr oder weniger umständlich. Im allgemeinen gilt das Folgende. Die Wurzelfasern werden getrocknet und dann durch eine Hechel gezogen, um sie von der ihnen anhaftenden Erde zu befreien. Hierauf kommen die Wurzeln in ein aus Ätzkali und Soda bestehendes Laugenbad. In diesem Bad löst sich die äußerste gelbe Schicht von den Fasern und man erhält schöne weiße Borsten, die getrocknet werden. Beim Trocknen verlieren diese ihre frühere Geschmeidigkeit und Biegsamkeit und sind infolgedessen nicht verwendbar. Die genannten Eigenschaften müssen deshalb wieder hervorgerufen werden. Zu diesem Zweck bringt man die Fasern in ein Bleichbad, bestehend aus mit Phosphorsäure versetztem Wasser und dann, ohne sie zu trocknen, 8 bis) Stunden in ein mit Glyzerin versetztes Bad von lauwarmem Wasser. In diesem quellen sie. Diesem Bad folgt ein endgültiges Trocknen.

Literatur:

Stoye, Die Bürstenfabrikation, Leipzig 1909. Hoppe, Bürsten- und Pinselfabrikation, 2. Auflage aus: Schauplatz der Künste und Handwerke, Weimar 1863. Ztschr. Neue Faserstoffe 1919, Nr. 3; Borsten-, Pinsel- und Kammfabrikation, Leipzig, 1896/97, Nr. 22; 1903, Nr. 19.

H. Glafey.

Haarfärbemittel s. Kupfersulfat.
Haarpetroleum s. Fette I, 3, Verwendung.
Haarsiebe s. Textilien C, II, 15 Schluß.
Hafnergeschirr s. Tonwaren unter Töpfergeschirr.
Hainbuche s. Holz VII, 33.
Hakopapier s. Photograph. Mat. F, 1.
Halbkoks s. Brennstoffe 2.
Halbzellstoff s. Zellstoff.
Half Jack s. Fette II, 10.
Halit s. Natriumchlorid.
Hämatinon s. Kupferoxyde 2.
Hämatit s. Steine I, 10; II, B, 22; (Gußeisen s. Eisen B, III).
Hamburgerblau s. Farbstoffe I, 54.
Hamburgerweiß s. Farbstoffe I, 17.
Hamiltonmetall s. Legierungen I, b, 2.
Hammeltalg s. Fette II, C, 2; Konstanten II, A.
Hanemannholz s. Holz IV.
Hanf s. Textilien A, II, b, 2; B, III, 5; C, II, 5.
Hanf, mexikanischer s. Textilien unter Sisalhanf.
Hanf, neuseeländischer s. Textilien A, II, c, 1.
Hanföl, Konstanten s. Fette II, A.
Hardiella s. Desinfektionsmittel 103.
Hartblei s. Legierungen V, B, 5.
Härtemittel für Stahl s. z. B. Kaliumferrozyanid.
Hartglasplatten s. Steine III, 15.
Hartgummi s. Kautschuk.
Hartguß s. Eisen B, III.
Hartlote s. Legierungen I, b, 4.
Hartriegel s. Holz VII, 47.
Hartsilber s. Silber, Legierungen 8.
Hartsteine s. Steine III, 6.

Harze, Balsame und Harzöle.*)

Übersicht:

*) Betr. Verfahren für die Untersuchung s. Fette und Öle II, A.

1. Akaroid (Erdschellack, Nuttharz), franz.: gomme acroide, Xanthorhoea, engl.: botany bay-grass-tree-gum); lat.: gummi acroides.

Gewinnung:[1]) Das Harz bedeckt die Stämme der Pflanzengattung Xanthorrhoea, es wird abgenommen und gesammelt. Gelbes hauptsächlich in Tasmanien, rotes in Neuseeland.

Chemische Zusammensetzung[1]): Hauptsächlich Paracumarsäure an einen hochmolekularen Harzalkohol unbekannter Natur gebunden, z. T. auch als freie Säure. Gelbes Harz enthält auch geringe Mengen Zimmtsäure und andere aromatische Verbindungen (Ester, Aldehyde usw.).

Aussehen: Größere Stücke zeigen besonders an Bruchstellen oft noch die Gewebsstruktur. Das tiefgefärbte Harz (rot bzw. gelb, dieses besonders) schließt häufig in der undurchsichtigen Masse rundliche hellere Teile reineren Harzes ein (sog. Mandeln).

Verhalten gegen Chemikalien: Das Harz ist nicht bleichbar. Chlor verändert die Farbe nur bei intensiver Einwirkung unter völliger Veränderung. Salpetersäure oxydiert unter reichlicher Bildung von Pikrinsäure[1]), zu deren technischer Darstellung das Harz früher auch verwendet wurde.

Löslichkeit: Leicht löslich in Alkohol (auch stark verdünntem, 60%igem z. B.)[2]), auch in Amylalkohol und Azeton. Nicht oder wenig in Äther, Benzin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Kali- und Natronlauge lösen leicht, rotes mit tiefrotbrauner, gelbes mit reinbrauner Farbe. Durch Säuren fällt das Harz nahezu unverändert aus der Lösung. Ammoniak löst wenig.

Säurezahl[3]): rotes 18—25, gelbes 64—88.

Verseifungszahl[3]): rotes 64—104(?), gelbes 98—126.

Jodzahl[3]): 157—192.

Prüfung: Vornehmlich auf Aschengehalt und alkoholunlösliche Stoffe, auch auf Alkohollöslichkeit. Die Erkennung ist leicht durch den charakteristischen Geruch, besonders beim Verbrennen, ferner durch Schwarzfärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid. Verfälschungen kommen kaum vor, bei pulverigem bisweilen durch Sand. Der normale Aschengehalt beträgt 1—5% (eigene unveröffentlichte Bestimmungen).

Verwendung: Zu farbigen Spritlacken, solche aus rotem Harz u. a. auch zum Bestreichen von Dunkelkammerfenstern, da die durchgelassenen Strahlen nicht aktinisch sind. Ferner zu Siegellacken; hierfür ist das Harz aber nicht sehr geeignet, da es unter Zersetzung (Ausstoßen von Dämpfen) schmilzt, unreines, Gewebeteilchen enthaltendes auch unter Verkohlung. Dient als Ersatz für Schellack, dem es aber an Härte und Elastizität nachsteht. In Amerika soll es zur Papierleimung benützt werden.

Preis: „Rotes" etwa 30—45 M. für 100 kg, „gelbes" 50—80 M. (1910—1913).

Literatur:

1. Tschirch, Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906, Bottler, Harze u. Harzind., Hannover 1907.
2. Wolff, Farb. Ztg. **1916**, Heft 48.
3. Rudling, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1903**, 51. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin 1900.

2. Benzoe, franz.: résine benjoin, engl.: gum benzoin oder benjamin, lat.: resina Benzoe.

Gewinnung: Beim Anschneiden der Rinde des Benzoebaumes fließt das Harz aus, das nach dem Festwerden gesammelt wird. Sind die Bäume alt (20—25 Jahre), werden sie gefällt und das zwischen Holz und Rinde befindliche Harz abgenommen.

Chemische Zusammensetzung: Siam-Benzoe: Zimtsäureester zweier Harzalkohole unbekannter Konstitution, geringe Mengen freier Benzoesäure, Vanillin u. a. aromatische Verbindungen. Sumatra-Benzoe: enthält statt der freien und gebundenen Benzoesäure Zimtsäure, die auch in einigen Siamsorten vorhanden ist, ferner Zimtsäure und deren Zimt- und Phenylpropylester, Vanillin u. a. Palembang-Benzoe enthält Benzoesäure, Penang ebenfalls, aber auch Zimtsäure.

Farbe und Aussehen: Siam: Flache, rundliche, bräunliche, innen weißliche, stets ziemlich helle Stücke. Die anderen Sorten: gelbliche bis rötliche, auch graue Grundmasse mit einzelnen hellen eingebetteten „Tränen". Bruch muschelig, glänzend, s. a. „Sorten".

Schmelzpunkt: 80—90°, Siam oft schon bei 75°, die Grundmasse schmilzt höher als die „Tränen".

Dichte: D_{15} = 1,150—1,170 Siam; 1,120 bis 1,155 Sumatra.

Löslichkeit: Völlig (bis auf Verunreinigungen)

in Alkohol und Äther, teilweise in Chloroform, Benzin, Amylalkohol. Schwefelkohlenstoff löst Siam fast völlig, Sumatra nur zum Teil.

Säurezahl: Siam 130—170, Sumatra 95 bis 190.

Verseifungszahl: Siam 170—240, Sumatra 155—260.

Esterzahl: Siam 35—75, Sumatra 30—175.

Jodzahl: Siam und Sumatra etwa 80.

Prüfung: Löslichkeit, vor allem in Alkohol (gute Sorten 97% und mehr, mindere, namentlich Sumatra mindestens 70—80% löslich), Schmp., Säure- und Verseifungszahl. Verfälschungen: Kolophonium (gibt Storch-Morawski-Reaktion, s. Kol.). Dammar drückt die Säurezahl, Terpentine drücken Ester- und Verseifungszahl hinab. Sumatra und Siam lassen sich durch Erwärmen mit Permanganatlösung (½ normal) unterscheiden: Sumatra gibt (infolge Zimtsäuregehaltes) Bittermandelölgeruch. Der Aschengehalt soll 1,5% nicht übersteigen, sonst Verdacht auf absichtlichen Zusatz von Sand usw.

Sorten: Tränen Siam: 3—4 ccm Durchmesser, anfangs hell, später durch Oxydation Verfärbung. Mandeln 0,5—1 cm Durchmesser, Grundsubstanz feinkörnig, rötlichgrau. Block- oder gemeine Benzoe: Dunkel, unrein, von Pflanzenresten durchsetzt (durch Erhitzen weich gemacht und in Kisten verpackt oder in Stücken gehandelt), kolophoniumartige auch körnig poröse Grundmasse, öfters hellere „Mandeln" enthaltend, öfter auch Kristalle aufweisend. Ferner wird nach Herkunft: Siam-, Sumatra-, (auch Penang-, Palembang- usw.) Benzoe unterschieden (s. Tafel 1 Abb. 4).

Verwendung: In der Lackfabrikation (besonders für Konfitürenlacke), Parfümerie (Pomaden, Essenzen und zur Fettbehandlung in der „Enfleurage"), pharmazeutisch (zur Herstellung von Benzoetinktur und Benzoesäure).

Preise: Sehr wechselnd nach Farbe und Reinheit, 1910—1913 etwa 1—9 M. für 1 kg. Wird in Säcken und Kisten zu 75 bis 100 kg gehandelt.

Literatur:

Chemische Zusammensetzung: Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig, 1906. Untersuchung: Dieterich, Analyse der Harze, Berlin, 1900. S. a. Tusting, Cocking u. James Kettle, Pharm. J. **39**, 125/126.

3. Bernstein (Baltischer Bernstein, Agtstein, Succinit), franz. ambre jaune; engl. amber.

Abstammung: Fossiles Harz eines ausgestorbenen der Rottanne ähnlichen Nadelbaumes (Pinus succinifera).

Gewinnung: Teils durch Aussuchen von mit Netzen gefischten oder auf den Strand geworfenen Tanges (Seebernstein) oder durch Sieben des Sandes oder im bergmännischen Betriebe[1]) (Landbernstein, Grabstein).

Chemische Zusammensetzung[2]): Hauptsächlich (etwa 70%) Ester der Bernsteinsäure mit einem Harzalkohol unbekannter Konstitution (Succinoresinol, $C_{12}H_{19}OH$?), einer Säure $C_{78}H_{117}OH.\ (COOH)_2$ (Succinoabietinsäure) und ihr Borneolester. Ferner ein indifferenter Stoff „Succinoresen". Stets ist Schwefel (0,3 bis 0,4%) zugegen, meist geringer Aschengehalt.

Schmelzpunkt[3]): 280—320°, auch bis 350. Zersetzung bei etwa 380° [4]).

Dichte: 1,05—1,095.

Härte: 2—2,5.

Farbe: Alle Schattierungen des Gelb, bis fast braun, auch rötlich, schmutziggrün und bläulich. Glashell trübe, durchscheinend („Bastern").

Dielektrizitätskonstante: K = 2,80 [5]).

Löslichkeit: Teilweise in Amylalkohol, Terpentinöl, Amylalkohol, Amylazetat und Anilin, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln (Alkohol, Holzgeist, Äther) nur wenig. „Geschmolzener" (d. h. zum Teil abdestillierter) Bernstein ist fast völlig löslich in Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, teilweise in Äther, Amylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Petroläther, Azeton. In Cajeputöl[4]) ist Bernstein im Gegensatz zu Kopalen auch in der Wärme wenig löslich. Die Lösung wird nach dem Erkalten nicht wie bei Kopalen durch bis 50° siedenden Benzin gefällt. Auf geschmolzenen Bernstein trifft dies nicht zu.

Säurezahl[6]): 15—35.

Verseifungszahl[6]): 86—145 (meist 115—130).

Esterzahl[6]): 70—112 (meist unter 100).

Jodzahl[6]): 50—75.

Prüfung[4])[6]): Der hohe Schmp., die Löslichkeitsverhältnisse, besonders in Cajeputöl können zur Reinheitsprüfung von Bernstein dienen. Daneben Säure-, Verseifungs- und Jodzahl. Ob überhaupt Bernstein vorliegt, kann im Zweifelsfalle durch Verbrennen eines Splitters in einem Röhrchen unter Vorhalten von Bleipapier ermittelt werden. Bernstein (S-Gehalt!) gibt Schwärzung. Verfälschungen nicht selten: Kolophonium (Erhöhung der Säurezahl und Storch-Morawski-Reaktion (s. Kolophonium „Prüfung"). Kopal durch Verhalten gegen Cajeputöl (s. „Löslichkeit"), Glas, Zelluloid, Kunstharze schon beim Verbrennen. Preßbernstein d. i. aus kleinen Stücken, Abfällen usw. durch hydraulische Pressung zu größeren Stücken

geformter Bernstein zeigt mikroskopisch (statt runder oder ovaler Luftbläschen beim natürlichen) gedrückte oder verästelte Bläschen; im Polarisationsmikroskop lebhafte Interferenzfarben aller Art (natürlich schwache einer Art).

Haltbarkeit: unbegrenzt.

Verwendung: Schmucksachen. In der Lackindustrie (hier besonders kleine Stücke und Abfälle (s. a. „Lacke"). Für diese Verwendung wird Bernstein „geschmolzen" d. i. abdestilliert bis zu 60%. Dabei tritt als

Nebenprodukt Bernsteinöl (als Destillat) auf (Spez. Gew. 0,922 (18°)[10]). Verwendung beschränkt wie Kopalöl (s. „Kopale").

Ersatz: Für die Lackfabrikation ist harter Kopal ein vollständiger, oft überlegener Ersatz. Für Schmuckstücke s. Verfalschungen[7]).

Handelssorten: Nach Größe, Form und Farbe: „Hauptstücke" oder „Sortiment", Sonnensteine, Knötel oder Korallen, Grus (Firnissteine) Erdrasuren, Abklöbsel, schwarzer Firnis und Knochen (beide durch pflanzliche und tierische Reste verunreinigt).

Fundorte und Handel: Fundort des eigentlichen Bernsteins (Succinits) an der Ostsee- (besonders der ostpreußischen) Küste, auch in schlesischen und elsässischen Braunkohlenlagern (unbedeutend). Seit 1899 ist die Gewinnung und Vertrieb von Bernstein Monopol des preußischen Staates (Bernsteinwerke, Königsberg). Der sizilianische Bernstein (Simetit)[8]), der rumänische (Rumänit)[8]), der spanische sind nicht identisch mit dem „echten" Succinit, wohl aber der amerikanische[9]).

Statistik: Jährliche Produktion nahezu 400 000 kg (etwa $^1/_{20}$ Seebernsteine (s. „Gewinnung") und $^{19}/_{20}$ Landstein. Etwa 75% werden zu geschmolzenem verarbeitet.

Preise: Sehr verschieden nach Farbe, Klarheit usw.

Literatur:

1. S. a. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisind., Berlin, 1912. Bellmann, Glückauf **1913**, 925.
2. Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig, 1906. Ders., Arch. Pharm. **1915**, 290.
3. Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France, **1909**, 1101, Zentrbl. **1910 I**, 442. Seeligmann-Zieke s. 1. Ohlshausen u. Rathgen, Ztschr. Ethnologie **1904**.
4. Marcusson u. Winterfeld, Kunststoffe **1911**, 281. Mitt. Mat. Prüf. **1912**, 191.
5. Thornston, Proc. Royal Soc. London **A 82**, 422, Zentrbl. **1909 II**, 1192.
6. S. a. Dieterich, Analyse d. Harze, Berlin, 1900.
7. Über „künstlichen" Bernstein s. a. Miksch, Kunststoffe **1916**, 191.
8. Helm, Arch. Pharm. **218**, 304 u. 447.
9. Gils, Transact. Am. Chem. Soc. **1906** nach Z. angew. Ch. **1907**, 2044.
10. Chem. Zusammensetzung d. Bernsteinöls s. Károly, Ber. dtsch. Ges. **1914**, 1016.

4. Dammar.

Gewinnung: Auf den Sundainseln aus der Rinde gewisser Laubbäume (Dipterocarpaceen) fließend, freiwillig und vermehrt durch Anschneiden der Rinde, wird das Harz nach dem Erstarren gesammelt.

Chemische Zusammensetzung[1]): Eine zweibasische Harzsäure unbekannter Konstitution und zwei indifferente Harzstoffe (sog. Resene), ferner sehr geringe Mengen ätherischer Öle, schlechte Sorten auch Wasser und Aschenbestandteile.

Schmelzpunkt[2]): etwa 100° (Sumatra-Dammar 190°, Borneo 120°), erweicht unter 100° (etwa 75°).

Dichte[2]): 1,03—1,05.

Härte: etwas geringer als Gips[2]).

Farbe: Fast farblos, gelblich bis braun, auch rötlich durchsichtig bis durchscheinend; Bruch muschelig glasglänzend.

Löslichkeit: Völlig oder fast völlig in Benzol, Chloroform, Anilin, manche Sorten auch in Äther, Amylazetat und Amylalkohol, in Terpentinöl und CS_2. Teilweise in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Azeton, Eisessig, Petroläther (selten mehr als 25%). Sumatra-Dammar läßt in allen Lösungsmitteln beträchtliche Mengen ungelöst.

Mit 80%iger wässriger Chloralhydratlösung quillt Dammar auf und löst sich z. T. (Kopale bleiben ungelöst, Kauri- und andere Koniferenharze lösen sich völlig darin!).

Säurezahl[3]): 20—55 (meist 25—40), Sumatra 59.

Verseifungszahl[3]): 30—60 (meist 35—50), Sumatra 64.

Jodzahl[3]): 50—70.

Prüfung: Löslichkeitsproben. Säure- und Verseifungszahl.

Verfälschungen oft durch Kolophonium (erhöht Säurezahl, gibt Storch-Morawski-Reaktion, s. Kolophonium „Prüfung"). Hirschsohnsche Probe: 2 g mit 20 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,96) geschüttelt; Filtrat mit Essigsäure angesäuert bleibt klar bei reinem Dammar. Unterscheidung von Kauri: Lösung in Chloroform, filtriert und mit Alkohol (96%) versetzt, bleibt klar bei Kauri, trübt sich bei Dammar.

Verwendung: Zu Öllacken, besonders zu hellen Emaillelacken und zu Retuschierlacken, zum „Firnissen" von Ölgemälden, pharmazeutisch zu Klebepflastern, auch statt Kauri Kopal in der Linoleumfabrikation.

Handelssorten: 1. Ostindischer Dammar (Batavia, Padang, Sumatra, Singapore):

erbsen- bis faustgroße Stücke, wenig gefärbt, bei Handwärme etwas klebend (bis auf Sumatra). 2. Geblockter Dammar, ähnlich 1, aber stärker gefärbt (roter, brauner, schwarzer Dammar), auch Borneo-Dammar genannt, löst sich trübe, Lösungen sind schwer klärbar, trocknen matt auf. 3. Ausgewählter Dammar (D. elect.), Wasser unter 1%, Asche unter 0,1%. Helle, klare Stücke.

Dammar ist nicht zu verwechseln mit australischem Dammar (Kauri) und weißem Dammar (Manila).

Statistik: Da mit anderen Harzen zusammen, nicht einwandfrei zu ermitteln.

Preise: 1913 für Elekta-Ware etwa 180 M.

Literatur:

1. Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig 1906.
2. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisind., Berlin 1916. S. a. Coffignier, Bull. Soc. Chem. Ind. **1911**, 4. Reihe 548, Zentrbl. **1912.**
3. Dieterich, Analyse d. Harze, Berlin 1900. Wolff, Kalender für die Öl-, Fett-, Lack- und Firnisindustrie, Mainz 1918.

5. Elemi; frz.: gomme élémi, récine d'amyris; engl.: elemi, gum elemi.

Gewinnung: Fließt aus den Stämmen gewisser Burseraceen, wird nach dem Erhärten abgenommen.

Chemische Zusammensetzung[1]*:* 50—60% amorphes Harz unbekannter Natur, ätherisches Öl wechselnd, bis zu 30% (zum größeren Teil, mehr als 90%[2]): Phellandren; auch Limonen, Pinen, Dipenten). Ferner 20—25% Amyrin.

Schmelzpunkt des ölfreien Harzes: etwa 120°.

Dichte: $D_{15} = 1{,}018—1{,}083$.

Farbe und äußere Beschaffenheit: Weicher (Manila-)Elemi ist eine zähe, gelbliche bis grünliche Masse, die im Laufe der Zeit zu einer hellbräunlichen z. T. kristallinischen Masse erstarrt. Harter (Yukatan oder Mexiko) Elemi ist ein gelbgrünliches Harz; Härte 1—2.

Löslichkeit[3]*:* Völlig oder zum größten Teil löslich in Äther, Alkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Chloroform, Azeton, wenig in Petroläther, teilweise in Benzin.

Säurezahl[3]*:* 18—24, selten geringer.

Verseifungszahl[3] 25—67.

Esterzahl[3]*:* 6—46.

Jodzahl[3] des alkohollöslichen Teils 80—85.

Prüfung[3]: Charakteristischer Geruch! Säure und Verseifungszahl (diese sind durch die Verfälschungen, vornehmlich Kolophonium und Terpentine erhöht). Die alkoholische Lösung von reinem Elemi rötet Lackmuspapier nicht, im Gegensatz zu der von Kolophonum oder Terpentin.

Verwendung: Hauptsächlich als Zusatz für Spritlacke, um diese geschmeidiger zu machen. Seltener zu Lithographenfarben. Es soll auch in der Filzfabrikation verwendet werden. Mit Manilakopal zusammen geschmolzen ist Elemi auch für Öllacke verwendbar[2]). Als Ersatz dienen Terpentine (s. d.).

Handelssorten: Gewöhnlich werden weicher oder Manilaelemi und harter Elemi (amerikanischer, westindischer, Mexiko-, Yukatanelemi) unterschieden, nach Farbe und Reinheit vielfach als Ia und IIa sortiert.

Preise: 1913 Manilaelemi je nach Reinheit etwa 0,80—1,30 M. für 1 kg, harter Elemi das 3—4 fache.

Literatur:

1. Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig, 1906.
2. Bakon, Zentrbl. **1909 II,** 1448. Clover, Zentrbl. **1907 I,** 1793.
3. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin, 1900.
4. Stöpel, Apoth. Ztg. **23,** 440.

6. Gummilack, franz.: résine laque, engl.: gum lac, lat.: resina laccae. Andere Namen s. „Gewinnung" und „Handelssorten".

Gewinnung[1] [2]: Durch die Stiche der Lacklaus in die jungen Triebe verschiedener Bäume fließt ein Harz und überzieht Zweig und Laus. Wahrscheinlich ist das Harz ein Gemisch tierischen und pflanzlichen Sekretes. Das von Zweigen und Tierresten durchsetzte erhärtete Harz heißt Stocklack (franz. laque au bâton, engl.: stichlac), das abgebrochene zerkleinerte Körnerlack (franz.: laque en grains, engl.: seedlac). Mit Wasser behandelt wird dem Lack ein roter Farbstoff (lac dye) entzogen, auch der so behandelte wird als Körnerlack bezeichnet. Der gewaschene Lack wird in Baumwollschläuche gefüllt, in diesen geschmolzen und durch Drehen durch das Gewebe gepreßt, dann in Blatt- oder Knopfform gegossen, z. T. auch nach Mischung mit Auripigment (bis zu 2%). Weiteres s. Handelssorten. Nur eine Firma arbeitet maschinell.

Chemische Zusammensetzung[3]: Hauptbestandteil ist der Ester der Aleuritinsäure mit einem Harzalkohol. Die Säure ist im Gegensatz zu anderen Harzsäuren eine aliphatische, wahrscheinlich Dioxytridekylsäure. Außerdem enthält Schellack ein Wachs (bis zu 7%), aus Ceryl- und Myricylalkohol nebst Estern der Stearin-, Cerotin-, Melissylsäure u. a. bestehend, sowie Farbstoff und Geruchsstoffe.

Schmelzpunkt: 115—120° [4]).

Dichte: $D_{15} = 1{,}035—1{,}14$[4]) (Stocklack auch

weniger oder mehr je nach dem Ballast an Holz und Sand).

Härte: etwas geringer als Steinsalz.

Farbe s. Handelssorten.

Dielektrizitätskonstante: K = 2,49[5]) (2,74 bis 3,73)[6]).

Löslichkeit: Bis auf das „Wachs" völlig in: Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol (hierin z. T. auch das Wachs); völlig in Anilin. Teilweise löslich in Azeton (50—80%), Chloroform (24—40%), Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl (8—15%), Äther 10 bis 15%, manche Sorten bis zu 25(?). Fast unlöslich in Petroläther und Benzin (unter 6%).

Leicht löslich in Ätzalkalien, Ammoniak, kohlensauren Alkalien und Boraxlösungen (Verseifung erst bei längerem Erhitzen allmählich eintretend, sonst unverändert durch Säuren fällbar).

Säurezahl[6]): 40—70 (meist 55—65).

Verseifungszahl[6])::185—215 (meist 195—210) „gebleichter" bis 250.

Esterzahl[6]): 135—190 (meist 150—170).

Jodzahl[6]): 10—18, „gebleichter" bis zu 4 herab.

Verhalten gegen Chemikalien: Technisch wichtig ist die Bleichbarkeit durch Chlor: Lösung in Sodalösung mit unterchlorigsaurem Natron (aus Chlorkalk und Sodalösung), behandelt und mit Säuren gefällt; auch Nachbehandlung mit Sulfit. Der gebleichte Sch. enthält Cl (0,8—2,4%), hat an Elastizität eingebüßt, s. a. „Haltbarkeit".

Prüfung[8]): Eine grobe Prüfung ist schon die Löslichkeitsprobe in Soda- und Boraxlösung. Genauere durch weitere Löslichkeitsbestimmung (namentlich in Petroläther), Säure- und Verseifungszahl, sowie Jodzahl. Verfälschungen sehr häufig, fast ausschließlich mit Kolophonium. Prüfung auf Kolophonium: Behandeln mit Essigsäureanhydrid, Filtrat mit 1 Tropfen H_2SO_4 (1,7—1,8) gibt vergängliche Violettfärbung bei Kolophoniumgehalt[9]). Lösung in Alkohol mit Benzin geschüttelt, dann mit der 8—10fachen Menge Wasser geschüttelt, Benzinschicht abgegossen, gibt mit einigen Tropfen Kupferazetatlösung geschüttelt smaragdgrüne Färbung. Quantitative Bestimmungen sind zahlreiche ausgearbeitet. Zu empfehlen die von Langmuir und Wolff[10]). Unter 3% Kolophonium werden im allgemeinen nicht beanstandet. Gebleichter Schellack enthält stets Wasser 15—25%, über 30% unstatthaft. Wasserbestimmung nur bei niederer, allmählich zu steigernder Temperatur möglich, da sonst Schmelzen und Wassereinschluß eintritt (s. Wolff, Farbenzeitung 18. Jg. Nr. 26).

Haltbarkeit: Schellack ist unbegrenzt haltbar. Gebleichter büßt nach einiger Zeit seine Alkohollöslichkeit ein. Anfangs ist er durch Quellen mit Äther oder Ätherazeton noch löslich zu machen, späterhin nicht mehr. Aufbewahren unter Wasser verzögert das Unlöslichwerden bedeutend[11]).

Verwendung: Spritlackfabrikation (s. Firnisse, Lacke), zu Polituren; zur Herstellung von Siegellack, von Kitten (für Glas, Porzellan, Zelluloid); für Lederappreturen, zum Steifen von Filzhüten, in der Feuerwerkerei, zur Fabrikation von Grammophonplatten (mit Fasermaterial, Wollabfällen und Schwerspat oder dgl.). In der Elektrizitätsindustrie (Isoliermaterialien, Tränken von Induktionsspulen, Schellackpapier, zum isolierenden Einkitten von Metallteilen bei elektrischen Meßapparaten usw.).

Ersatz[12]): Durch Behandeln von anderen Harzen, besonders Manilakopal mit Chemikalien, Mischung mit Wachsen und Fetten hat man versucht, schellackähnliche Produkte zu erzielen. Derartige Ersatzmittel erreichen aber nicht die vorzügliche Elastizität des Schellacks und können nur für einzelne Zweige verwendet werden. Kondensationsharze (s. Kunstharze) haben oft Neigung zu starken Geruch und zum Nachdunkeln, daher ist ihre Anwendung in der Lackindustrie vor dem Kriege beschränkt geblieben, dagegen haben sie in der Elektrizitätsindustrie ausgedehnte Verwendung gefunden.

Nebenprodukte: Der bei der Waschung des Stocklacks abfallende Farbstoff hat heute keine Bedeutung mehr. Dagegen wird bei der Herstellung von klarlöslichen Schellacksorten das Wachs (durch Abschöpfen aus den Lösungen oder Filtrieren) gewonnen: (Schmp. 75—78°, Säurezahl 22—24,5, Verseifungszahl 79—85). Es dient zur Herstellung von Schuhkremen, von Schuster- und Sattlerpech, auch von „Holzbeizen" (zum Färben des Holzes). Schellackwachs wird viel durch Harz, Paraffin, Montan-, Japanwachs u. a. verfälscht[13]). Die bei dem Ausschmelzen des Lackes bleibenden Rückstände werden als „Kernlack" in Tafeln gegossen in den Handel gebracht.

Handelssorten: Stocklack (s. Tafel 1 Abb. 3) und Körnerlack s. Gewinnung; geschmolzener Stocklack heißt auch „Blocklack"; der mehr oder weniger vom Farbstoff befreite Lack heißt Schellack, je nach seiner Form Knopflack (button lac besonders häufig verfälscht), Zungenlack, Granatlack („Garnet") und Tafel- oder Blättchenlack (laque plate). Seltener Klumpen-, Kuchenlack, gesponnener Schellack (in Fadenform). Nach der Farbe unterscheidet man ffein, fein, mittel, dunkel, orange,

braun und Rubinschellack. Andere häufige Bezeichnungen sind Lemonschelllack (sehr hell). H.-G. (d. i. high grade of orange) wenig oder nicht auripigmenthaltig. M.-G. (= medium grade of orange) hell, meist auripigmenthaltig. T.-N. (truly native) ziemlich dunkel. Ferner gebleichter Schellack[14]) (in Zopf- oder Stangenform. Klarlöslicher Schellack ist vom Wachs befreit, s. Nebenprodukte).

Handelszentren: Früher kam Schellack ausschließlich über Kalkutta, später auch Bombay, Madras, Singapore. Nach Europa stets über London.

Statistisches: Gummilack wird statistisch getrennt von Schellack aufgeführt, wird aber mit anderen Harzen zusammengebracht, so daß diese Rubrik nicht ganz einwandfrei ist. In Deutschland war die

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Gummilack t	Schellack t	Gummilack t	Schellack t
1910	1186	5960	84	1251
1911	799	4465	101	1216
1912	1062	5585	62	1241
1913	1675	3950	46	1364

Preise: Sehr schwankend, da Schellack häufig ein Spekulationsobjekt ist, so kostete z. B. T.-N.-Ware 1895 250 M. für 100 kg, 1897 133 M., 1902—1908 450 bis über 500 M., 1912—1913 160 bis 180 M. Die Spannung zwischen den billigsten und teuersten Sorten beträgt bis zu etwa 50 M.

Literatur:

1. Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig 1906.
2. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisind., Berlin 1916.
3. S. 1. Ferner Farner, Arch. Pharm. **1899**, 237, Zentrbl. **1899 I**, 687. Endemann, Ztschr. angew. Ch. **1907**, 1776; **1909**, 676.
4. Coffignier, Bull. Soc. Chim. **1910**, 1049, Zentrbl. **1911 I**, 355.
5. Thornston, Proc. Royal Soc. London **A 82**, 422, Zentrbl. **1909 II**, 1192.
6. Landolt u. Börnstein, Tabellen S. 522. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin 1900. S. a. Puran Singh, Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 1437, Zentrbl. **1911 I**, 517. Umney, Zentrbl. **1907 II**. Hoseason u. Klug, J. Soc. Chem. Ind. **31**, 165, Zentrbl. **1912 II**, 1388. S. a. 2. Sowie Wolff, Kunststoffe **1914**, 143, 164. Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1914**, **4**, 159.
7. S. 2. Ferner Wolff 6. u. Bottler, Harze u. Harzind., Hannover 1907.
8. S. 2. u. Dieterich 6.
9. Holde, Untersuch. d. Kohlenwasserstofföle u. Fette, Berlin **1918**.
10. Langmuir, Compt. rend. **140**, 1603, Zentrbl. **1905 II**, 243. Wolff, Farb. Ztg. **1910**, Nr. 111. Ferner Vaubel, Chem. Ztg. **1910**, 991 (Bromzahlen). Mc. Illhiney, J. Soc. Chem. Ind. **1908**, Nr. 11. Endemann s. 3. Alle ausführlich beschrieben in 2.
11. Wolff, Kunststoffe s. 6.
12. S. a. Fischer, Kunststoffe **1912**, 51. Daum, Seifensiederztg. **1912**, 369ff.
13. Ljubowski, Seifensiederztg. **1913**, 127.
14. Über gebleichten Schellack, Herstellung, Verwendung s. Wolff, Kunststoffe **1914**, 143, 164.

7. Kolophonium: franz.: colophane, brai sec; engl.: colophony, common resin.

Gewinnung[1]): Aus den Balsamen verschiedener Koniferen, die teils natürlich, teils nach Ritzung der Rinde ausfließen, durch Abdestillieren des ätherischen Öles (Terpentinöls) mit gespanntem Dampf oder im Vakuum (seltener durch direktes Feuer). Das zurückbleibende Harz wird zur Aufhebung der kristall. Struktur geschmolzen, bis es klar ist.

Chemische Zusammensetzung[2]): Hauptsächlich eine Säure ($C_{20}H_{30}O_2$) die sog. Sylvin- oder Abietinsäure, daneben deren Oxydationsprodukte, sowie geringe Mengen indifferenter Stoffe (sog. Resene)[3]). Statt der Abietinsäure kommt auch die isomere Pimarsäure vor.

Schmelzpunkt je nach Art des Kol. 100° bis etwa 130° [1]). Über 135° beginnt Zersetzung[4]).

Erweichungspunkt: 60—80° [1]).

Flammpunkt: 181° [5]).

Dichte: D_{15} 1,07—1,09, selten höher[1]).

Lichtbrechungsvermögen[6]): Bei 40° erhöht Kolophonium den Brechungsexpon. des Leinöls in 20%iger Lösung um durchschnittlich 0,0115 (= 20 Skalenteile des Zeißschen Butterrefr.); bei 15° um 0,015.

Farbe: s. Handelsformen.

Optische Aktivität: Hängt von dem Gehalt an Abietinsäure und Pimarsäure ab. Erstere hat in alkoh. Lösung $[\alpha]_D = 53°$, letztere ist inaktiv (Gemisch von Dextro-, Lävosäure und einer unbekannten)[7]).

Dielektrizitätskonstante: K = 2,55[8]) bis 3,09[9]).

Löslichkeit: Völlig löslich in Alkohol, Äther, Azeton, Chloroform, überhaupt in fast allen org. Lösungsmitteln. In Petroläther, Benzin und leichten Mineralölen bleiben wechselnde Mengen (2—10% etwa)[11]) ungelöst (der unlösl. Teil besteht wesentlich aus Oxysäuren[10]).

Säurezahl[12]): 140—185, meist 155—175.

Verseifungszahl[12]): 147—194, meist 160—185.

Jodzahl[12]): 55—200, meist 110—150.

Verhalten gegen Luft[10]): In feingepulvertem Zustande nimmt K. unter Bildung von Peroxyden Sauerstoff auf. Diese lagern sich zu Oxysäuren und anderen teils sauren, teils indifferenten Verbindungen unbekannter Natur um. Dabei wird der Schmp. erhöht, die Löslichkeit in Benzin, Petroläther u. dgl. herabgesetzt.

Verhalten gegen Alkalien: Die meisten Sorten geben mit Alkalien leicht lösliche, schäumende Seifen, einige neigen aber zur Bildung kolloider, leicht gelatinierbarer Salze[13]). Andere Verbindungen des K. s. unten.

Prüfung: Kolophonium ist durch seine Löslichkeit (s. o.), durch die hohe Jod-, Säure- und die diese nur wenig übertreffende Verseifungszahl leicht von anderen Harzen zu unterscheiden. Typische Reaktionen: Spur gelöst in Essigsäureanhydrid mit 1 Tropfen H_2SO_4 (1,7—1,8 spez. Gew.) versetzt gibt vergängliche tief violette Färbung (Storch-Morawski). Lösung in Benzin erstarrt mit einigen Tropfen Ammoniaklösung gelatineartig und färbt sich mit Kupferazetat geschüttelt schön grün. (Näheres s. Lit.[12])).

Verfälschungen kommen kaum vor, dagegen wird K. selbst zum Fälschen von anderen Harzen, besonders von Schellack benutzt. Sein Nachweis fordert oft spezielle Methoden.

Haltbarkeit: In großen Stücken unbegrenzt, im Pulver Veränderungen (s. Verhalten gegen Luft).

Verwendung: Die wichtigsten Kolophonium verarbeitenden Betriebe sind: die Papierindustrie zum Leimen von Papier in Form des Natronsalzes (Harzleim); die Seifenindustrie zur Herstellung billiger fester Haus- und Waschseifen (zusammen mit Fett-(Kern-)Seifen); die Lackindustrie, die Kolophonium hauptsächlich in Form von Hartharz (s. nächsten Abschnitt und „Lack und Firnisse") benutzt. Zur Gewinnung von Harzöl (nächster Art.). Zur Bereitung billiger Siegellacke (Flaschen- und Packlack). Zur Herstellung von konsistenten Fetten, Riemenfetten, Kammradschmieren, ferner von Harzkitten, von Klebstoffen (Harzleim + tierischem Leim oder Pflanzenleimen), zur Herstellung von Lötpräparaten, von Brauerpech (Dichten von Fässern) und in der Pharmazie (Pflaster). Ersatz für Kolophonium ist bei dem billigen Preis dieses Harzes kaum möglich. Für die Lackfabrikation kommt, für allerdings nur minderwertige Produkte, vor allem Kumaronharz in Frage (Kriegsersatz!), sonst ist Kolophonium selbst Ersatz in der Siegellackfabrikation für Schellack, in der Lackindustrie für Kopal (als gehärtetes Harz).

Handelsformen: Nach Klarheit (von glasklaren bis opaken Sorten) und Farbe, hellgelblich bis tiefbraun (schwarz). Bei amerikanischem Harz (das den Markt beherrscht) unterscheidet man nach Buchstaben (bei der besten Sorte angefangen): W. W. (water-white), W. G. (window glass), N (extra pale: schwach gelblich), M (pale: gelblich), K (lowpale: hellgelb) usf. bis A (tiefbraun). Neuerdings zwischen G und F noch XY.

Versand: Gewöhnlich in Fässern zu etwa 200 kg.

Produktionsländer sind hauptsächlich Amerika (jährlich etwa 450000 t) und Frankreich (jährlich etwa 100000 t). Alle anderen Länder bleiben weit dahinter zurück. Seit dem Kriege sind lebhafte Bemühungen in Deutschland im Gange zur heimischen Erzeugung, deren Ergebnis trotz mancher Erfolge noch nicht zu übersehen ist[14]).

Deutschland führt etwa 112000 t jährlich ein (etwa $^6/_7$ aus Amerika, $^1/_7$ aus Frankreich). 80000 t werden verbraucht, der Rest ausgeführt. Je etwa 25% nimmt die Harzöl- und Papierindustrie auf, 35% die Lack- und Seifenfabrikation, nur 15% alle übrigen Zweige.

Die Preise waren vor dem Kriege für die besten Sorten etwa 30—40 M. (bisweilen auch > 30 und < 40). Für die dunklen Sorten 15—20 M., auch höher.

Literatur:

1. Seeligmann-Zieke, Handbuch der Lack- u. Firnisindustrie, Berlin, 1916. Bottler, Harz- u. Harzindustrie, Hannover, 1907. Austerweil u. Roth: Gewinnung und Verarbeitung von Harz und Harzproduktion, Berlin, 1917.
2. Vesterberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3331; **19**, 2167; **20**, 3248; **38**, 4125. Levy, Z. angew. Ch. **18**, 1739. Easterfield u. Bagley, Proc. Chem. Soc. London **20**, 112, Zentrbl. **1904 II**, 107. Vor allem Fahrion, Z. angew. Ch. **1901**, 1197, 1252, **1902**, 83. S. auch Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig, 1906.
3. Paul, Chem. Rev. über d. Fett- u. Harzind. **1915**, 30.
4. Schwalbe, Z. angew. Ch. **18**, 1852.
5. Stoeber, Chem Ztg. **1909**, 1275.
6. Schick, Z. angew. Ch. **1899**, 27. Wolff, Farbenztg. **1910**, Nr. 6.
7. Haller, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2167. Cailliot, Jahrsber. d. Chem. **1874**, 629.

Vesterberg s. 2. Schulz, Chem. Ztg. **1917**, 666.
8. Boltzmann nach Landolt-Börnstein, Tabellen S. 521.
9. Thornston, Proc. Royal Soc. London **A 82**, 422, Zentrbl. **1909 II**, 1192.
10. Fahrion s. 2.
11. Seifert, Seifensiederztg. **1913**, 13.
12. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin, 1900; s. a. 1 u. 11.
13. Paul, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1914**, 5, 102, 167; **1915**, 1; Seifensiederztg. **1915**, 237, 393, 640; Farbenztg. **1916**, 187, 211, 218.
14. Über Harzgewinnung in Deutschland s. Wislicenus, Chem. Ztg. **1916**, 559. Besemfelder, ebenda 997 u. **1917**, 259. Schwalbe, Chem. Ztg. **1917**, 51. Bürstenbinder, Techn. Rdsch. **1917**, 206.

8. Kolophoniumverbindungen:

a) Gehärtetes Harz: Hierunter versteht man Salze des Kolophoniums (Resinate) mit Erdalkalien (bes. Kalk) und auch mit Metallen (Zink). Sie werden gelegentlich auch als Elektronaharze bezeichnet.

Herstellung: Durch Schmelzen des Harzes und langsames Eintragen von Kalkhydrat (bzw. Zinkoxyd) und Steigerung der Temperatur auf 180—200° (selten durch Fällung der Natronsalzlösung mit Ca- oder Zn-Salzen). Die Menge des Kalkhydrates beträgt 5—10% meist unter 8%, da bei diesem Mengenverhältnis leicht Gerinnung eintritt. Zinkoxyd läßt sich glatt nur bis etwa 3% verschmelzen, darüber hinaus nur (bis etwa 5%), wenn gleichzeitig Kalk (etwa ½ des ZnO) zugegen ist.

Der *Schmelzpunkt* des Hartharzes ist je nach Gehalt an Basen und dem ursprünglichen des Harzes 120—170°.

Löslichkeit: Die Löslichkeit in Benzin ist gewöhnlich gegenüber dem ursprünglichen herabgesetzt (nicht in Gegenwart von fetten Ölen!) in Alkohol: mit steigendem Ca-Gehalt schwer bis unlöslich werdend; in Äther, Benzol, Terpentinöl u. a. meist völlig löslich.

Verwendung: Als Kopalersatz in Öllacken (s. d.).

b) Harzester: Durch Erhitzen auf hohe Temperaturen lassen sich Glyzerin, Phenole und ähnliche aromatische Hydroxyl enthaltende Verbindungen mit Kolophonium verestern. Die Produkte können durch Destillation im Vakuum, Extraktion mit verdünntem Alkohol usf. in härtere Produkte übergeführt werden.

Verwendung: Wie Hartharz.

Die im Handel befindlichen Harzester sind sehr oft nicht wirkliche Ester, sondern Kalkresinat, also gewöhnliches Hartharz!

c) Harztrockner (Sikkative) sind Metallresinate, hauptsächlich von Pb, Mn, Co oder Pb + Mn. Herstellung wie Hartharz, doch werden beim Schmelzen statt der Oxyde häufig Karbonate und Azetate verwendet. Näheres s. „Lacke und Firnisse".

Lösungen von Harztrocknern in Terpentinöl, Benzin, auch mit Leinölzusatz werden als „flüssiges Sikkativ" „Sikkativextrakt", „Terebine" bezeichnet.

Verwendung: Zur Herstellung von „Firnissen" und „Lacken" (s. d.).

Harzsaures Kupfer wird gelegentlich als Zusatz zu Schiffsfarben benutzt, um das Ansetzen von Algen, Schnecken usw. zu verhindern.

Literatur:

S. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisind., Berlin 1916. Bottler „Harze u. Harzindustrie", Hannover 1907. Über Chemie der Harztrockner Ragg, Farbenzeitung **1913**, 309ff.
Herstellung v. Metallresinaten s. a. Kunststoffe **1911**, Nr. 12 u. 13. Farbenztg. **1911**, 2520. Über Kobalttrockner s. Art. „Firnisse".

9. Kopal: Kopal ist Sammelname für zahlreiche chemisch und physikalisch sehr voneinander verschiedener Harze. Selbst ein und dieselbe Art wechselt so in ihren Eigenschaften, daß alle Angaben nur als ungefähr geltende Anhaltspunkte anzusehen sind.

Gewinnung[1]: Junges („rezentes") Harz wird teils an den Stämmen der Kopal absondernden Bäume abgekratzt, teils zu Klumpen erstarrt zwischen den Wurzeln oder oberflächlich von Sand bedeckt gefunden. Altes („fossiles"), sog. „reifes" Harz wird aus tieferen Erdschichten ausgegraben.

Chemische Zusammensetzung[2]: Von den Kopalen weiß man wenig mehr, als daß sie im wesentlichen Gemische von Harzsäuren (auch deren Anhydride) und sog. „Resenen", das sind neutrale, gegen Reagenzien aller Art sehr widerstandsfähige Verbindungen unbekannter Natur sind.

Die wichtigsten Kopalsorten sind:

a) Ostafrikanische:

Sansibar (Zanzikopal, Animi, East-Indian, Bombay-, Kalkutta-, Gänshaut-, Salemkopal, s. Tafel 1, Abb. 2.).

Oberfläche: Gänsehautartig fazettiert.

Farbe: Blaßgelb, auch rötlich bis dunkelrot.

Roh: Verwitterungskruste, geschält d. h. durch mechanische Bearbeitung oder gewaschen d. i. durch Behandlung mit Sodalösung von der Kruste befreit[11]): klar oder wenig trübe, von flachem, glasglänzendem Bruch. Weiteres s. Tabellen.

Handelssorten: Nach Farben: w = weiß, r = rot, ferner nach Größe der Stücke (A, B, C usf.), sowie nach dem Grade der Reini-

gung bezeichnet, z. B. W. A. 1/1 geschabt = hellfarbig, großstückig, völlig von der Verwitterungskruste befreit. Roher wird gewöhnl. als „naturell" bezeichnet. Auch wird „gegrabener" („echter", „reifer", auf Sansibar „sandarusi" genannt) und Baumkopal („weicher", „chakazzi") unterschieden.

Mozambik- und Lindikopal (aus Deutsch-Ostafrika) meist über Sansibar gehandelt, auch als „Sansibar" bezeichnet sind diesem ähnlich aber etwas weicher s. Tabellen). Beide haben muscheligen Bruch, hellglänzend, Oberfläche fazettiert.

Farbe: Mozambik meist weingelb, Lindi auch rötlich und grünlich.

b) Westafrikanische:

Sierra Leone: hellgelb durchscheinend wenn von Kruste befreit; sog. Kieselkopal weißlich (kieselsteinartig). Bruch muschelig glasglänzend.

Accra-, Beninkopal sind minderwertige, meist sand- und holzdurchsetzte Harze, in besseren Stücken dem Sierra-Leone ähnlich; Accra weißliche, Benin gelbe bis rötliche Verwitterungskruste. Weniger wichtig Gabon und Loangokopal[12]).

Kongokopal (roh dicke weißliche bis bräunliche Kruste) hell, dann meist durch Luftbläschen trübe oder gelblich (rötlich, bräunlich), dann oft klar. Oberfläche mit Wärzchen bedeckt.

Bruch: etwas splittrig, harz- oder glasglänzend.

Angola- und Benguela Kopal, oft als „Kongo" bezeichnet, wie auch umgekehrt, sind dem Kongo sehr ähnlich.

c) Kaurie (cowrie, cowdee) aus Neuseeland Dammara australis, daher auch „Neuseeländ. Dammar" genannt oder aus Neukaledonien (von Dammara ovata).

Oberfläche unregelmäßig, meist matt, roh, dicke Verwitterungskruste.

Farbe: Alle Farben außer Blau, oft streifig und wolkig.

Bruch muschelig, meist fettglänzend.

Handelssorten: Sehr zahlreich nach Farben (hell, blaß, hell- und dunkelbraun blond, rötlich, schwarz usf.), ferner nach Stückgröße (extra groß, groß, Nüsse, Splitter, Staub) ferner nach Reinigungsgrad (s: Sansibar) unterschieden. Man unterscheidet auch „gegrabenen" (fossilen) von „Buschkopal" an der Wurzel gesammelter und „junger" (recenter), vom Baum geschabter.

d) Manilakopal heißen meist alle indischen Kopale ohne Rücksicht auf ihre Herkunft.

Oberfläche: weißliche und gelbliche bis bräunliche Schicht, keine eigentliche Verwitterungskruste.

Farbe ähnlich wie Kaurie, s. d.

Kein Kopal zeigt so verschiedenes Aussehen und so wechselnde physikalische und chemische Eigenschaften wie Manila!

Handelssorten: nach Farben: hell, gelb, blond, braun, gelbrot usw.: und Härte, hart, weich, auch nach Spritlöslichkeit bezeichnet. Besonders klare Stücke als „elect."

Borneo-(Pontianak-)Kopal, etwa den helleren harten Manilasorten gleich, und Singapore, mehr den trüben, halbharten Sorten ähnlich, werden meist auch als „Manila" bezeichnet.

Von geringer Bedeutung sind die sehr weichen südamerikanischen Kopale (Hymenaea, Brasil u. a.)[13]) und der seit kurzem bekannte Javakopal[14]).

Härtetabelle.[3])

harte Kopale	Sansibar	weicher als Kupfervitriol,
	Lindi, Mozambik	härter als Steinsalz
	Roter Angola	etwa Steinsalzhärte
	Sierra Leone (Kiesel)	
	Benguela	
	Kamerun	
	Kongo	
halbharte Kopale	Manila, hart	weicher als Steinsalz
	Weißer Angola	
	Kaurie	
weiche Kopale	Sierra Leone (gering)	
	Manila, weich	

Benzol- und Alkoholmischung sowie Amylalkohol und Azeton löst die meisten Kopale glatt auf. Überhaupt verhalten sich Mischungen von Lösungsmitteln ganz anders, als man aus dem Verhalten der einzelnen schließen kann. (Über Löslichkeit in Boraxlösung s. Wolff, Chem. Umschau über d. Rev. d. Fett- und Harzindustrie 1917 Heft 1 und 2.)

Prüfung[5]): Die Prüfung der Kopale erfordert genaue Kenntnis und ist nach Literaturangaben allein nur unvollkommen durchzuführen. Wichtig ist, besonders bei kleinstückigen Proben (Splitter und Staub) der Gehalt an Sand u. dgl. durch Lösen

Physikalische und chemische Eigenschaften.[4])

	Dichte	Schmp.	Erweichp.	Säurezahl	Verseif.-Zahl	Jodzahl
Sansibar	1,062 1,058	259—265° über 300°	160°	35—95 meist 60—85	60—100 meist 75—90	—
Sierra Leone	1,064—1,067 1,072 (weich)	185—225° 130°	60°	85—130 meist 110—120	130—152 meist 130—145	90—115
Kongo	1,048 1,061	180° 195°	90°	98—150 meist 120—140	145—160	120—160
Angola weiß	1,035—1,055	245° (95°)	(45°)	127—145	130—150	130—136
Angola rot	1,064	305°	90°			
Kaurie	1,046 1,03 —1,038	126—140° 125—185°	50—90°	52—112 meist 65—75	74—120 meist 75—85	74—177 meist 130—160
Borneo	—	—	—	140—150	180—190	—
Singapore	—	—	—	130—150	180—195	—
Manila hart	1,065—1,069	135—140°	70—80	110—190 meist 130—150 harter auch weniger 80	130—240 meist 180—200 harter auch weniger 120	48—124 meist 70—100
Manila weich	1,06	112—120°	45—60			

Löslichkeit. (Die Zahlen lösl. Anteile in %.)[4])

	Sansibar	Sierra Leone	Kongo	Angola	Kaurie	Borneo (Pontianak)	Singapore	Manila hart	Manila weich
Alkohol	15 geschälter bis 85	ca. 40	20—70	60—85	60—70	wenig**)	ca. 40	40—50**)	90—100
Äther	ca. 25	ca. 50	ca. 50	50—75	40—70	10—40	ca. 50	40—50	70—90
Petroläther	ca. 10	ca. 40	10—40	ca. 30	30—40	10—50	teilw.	30—40	40—60
Azeton	ca. 25	ca. 60	ca. 55	f. völlig	60—95	völlig	völlig	50—90	völlig
Amylalkohol	ca. 40	f. völlig	f. völlig	f. völlig	völlig	völlig	völlig	völlig	völlig
Benzol	teilw.	teilw.	teilw.	teilw.	teilw.	teilw.	teilw.	teilw.	teilw.
Terpentinöl	ca. 20	ca. 30	wenig	ca. 30	25—40	wenig	teilw.	20—30	35—40
Essigsäureanhydrid	kalt kaum, warm teilweise lösl.	kalt wenig, heiß fsat völlig	—	—	kalt wenig, heiß fast völlig*)	—	—	kalt wenig, heiß fast völlig	
Tetrachlorkohlenstoff	unlösl.	ca. 30	ca. 30	30—40	20—35	ca. 40	25—30	ca. 30	ca. 40
Cajeputöl	heiß fast völlig, aus der Lösg. durch bis 50° sied. Benzin gefüllt	—	—	—	wie Sansibar	—	—	wie Sansibar	

in Amylalkohol + Azeton z. B. (s. o.) und Veraschung. Unterscheidung der Kopale durch Lösungsversuche, Säure- und Verseifungszahl (s. Tabellen).

Verfälschungen durch fremde Harze verhältnismäßig selten: Kaurie durch Dammar[6]) (s. d.), Manila durch Kolophonium[7]). (Nachweis mit Essigsäureanhydrid, s. 7.)

Verwendung: Der weitaus größte Teil der Kopale wird zur Öllackfabrikation benutzt. Dabei muß der Kopal einer „Schmelze" (richtiger: einer trockenen Destillation) unterworfen werden[8]), um im Öl löslich zu werden. Dabei gehen außer gasförmigen Zersetzungsprodukten und Wasser ätherische Öle über, die sog. Kopalöle[9]), die zur Lösung geringwertiger Lacke, zu Schuhcremen u. dgl. Verwendung finden können. Manilakopale dienen in großem Maßstabe zur Herstellung von Spritlacken. Ferner wird insbesondere Kaurie (Splitter und Staub) bei der Linoleumfabrikation verwendet. Harte, klare Kopale werden auch zu Schmucksachen u. dgl. als Bern-

*) Fällt beim Erkalten z. T. wieder aus.

**) Harter Manila u. Borneo (Pontianak) lösen sich oft in wenig Alkohol völlig auf, allen aber mit einem Überschuß z. T. wieder aus.

steinersatz[10]) verarbeitet. Als Ersatz für Kopale dienen in der Lackfabrikation die sog. „gehärteten Harze" (s. Kolophonium).

Statistisches: Die afrikanischen Kopale sind durch die Ausbeute der Fundstellen in den letzten 10 Jahren um die Hälfte der Ausfuhr herabgegangen. Bei anderen ist die Ausfuhr konstant, z. B. bei Kaurie jährlich etwa 8000 t.

Die deutsche Einfuhr betrug 1912 und 1913 5936,5 und 5357,3 t für alle Kopale zusammen. Manilakopal wird meist über Holland, die übrigen über England gehandelt.

Die *Preise* sind nach Art und Güte (Klarheit, Größe usw.) sehr verschieden. Namentlich die harten Kopale, auch Kaurie wiesen dauernde Steigung auf. Ungefähr kostete 1 kg in M. Manila 0,45—1,20; Kaurie 1,00—3,75; Afrikanische roh 0,90—3,60; gereinigt 2,50—5,00; Sansibar 4,75—8,00.

Literatur:

1. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisind., Berlin 1916.
2. Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig, 1906 (enthält alle diesbezügl. Arbeiten, meist vom Autor und seinen Schülern herrührend). S. a. über Manila-Kopal Richmond, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1911,** 10.
3. Bottler, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1906**, 1. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig.
4. Dieterich, Analyse der Harze usw., Berlin, 1900. Wolff, Taschenkalender für d. Öl-, Fett- u. Lackind. 1918, Mainz. S. a. Lippert u. Reißiger, Z. angew. Ch. **1900,** 42. Worstall, J. Am. Chem. Soc. **25,** 860, Zentrbl. **1903 II.** Willner, Arch. Pharm. **248,** Heft 4. Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France **29,** 551, Zentrbl. **1903 II,** 246. Sansibar- u. Madagaskarkopal; ebenda **33,** 169, Zentrbl. **1905 I,** 606). Kiesel, Kamerun, Accra; ebenda **1907,** 453, Zentrbl. **1908 I,** 1936. Manila, Pontianak; ebenda **1907,** 1131, Zentrbl. **1908 I,** 564. Angola, Kongo, Sierra Leone; ebenda **1909,** 289. Kaurie; ebenda **1910,** 549, Zentrbl. **1911 II,** 289. Borneo, Pontianak. Alle referiert in: Seeligmann u. Zieke s. 1.
5. Dieterich s. 4. auch Seeligmann-Zieke s. 1.
6. Nachweis: Stewart, J. Soc. Chem. Ind. **1909,** 348, Zentrbl. **1909 I,** 2027. Ingle, ebenda **1912,** Heft 6, beide in 1. ausführlich beschrieben.
7. Nachweis Wolff, Farbenztg. **19,** Nr. 19.
8. S. 1. Ferner Andès, Fabrikation der Kopallacke, Wien, Hartleben. Mühle, Farbenztg. **1913,** 1119, 1945, 2058. Rosicky, ebenda 1944. Stock, Farbenztg. **1910,** 944.
9. Schmoelling, Chem. Ztg. **1905,** 955.
10. Z. B. DRP. 207 744, 247 734, 257 065.
11. Näheres s. 1. S. a. DRP. 222 973 (Reinigung mittels Sandstrahlgebläse).
12. Willner, Arch. Pharm. **248,** Heft 4. S. auch 1.
13. Machenbaum, Arch. Pharm. **250,** H. 1. Coffignier, Bull. Soc. Chim. d. France **1906,** 1143, Zentrbl. **1908 I,** 517.
14. Dieterich, Pharm. Post **38,** 551, Zentrbl. **1905 II,** 1430.

10. Kunstharze.

Bei den Kunstharzen sind im wesentlichen 3 Gruppen zu unterscheiden: I. Kondensationsharze; II. Kumaronharze, III. veredelte Naturharze.

I. Kondensationsharze: Unter diesem Namen werden harzähnliche Produkte verstanden, die durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole, Kresole und ähnl. Stoffe unter Anwendung von Kondensationsmitteln (Säuren, Alkalien, Salzen) erhalten werden. Die Eigenschaften dieser Harze sind naturgemäß abhängig von den verwendeten Stoffen und der Art und Dauer der Reaktion (z. B. Höhe und Zeit des Erhitzens). Die wichtigsten sind:

a) Bakelite[1]): Phenole usw., Formaldehyd und Ammoniak als Kondensationsmittel gehen zunächst beim Erhitzen in lösliche Produkte (in Glyzerin, Natronlauge, Azeton' auch in Alkohol u. a.) über: sog. Bakelit A. Dieser wird bei weiterem Erhitzen unlöslich in den gebräuchlichen Solventien und schließlich unschmelzbar.

Bakelit B in der Kälte fest, in der Wärme gummiartig, plastisch. In Azeton, Terpineol u. a. Lösungsmitteln quellbar, nicht löslich. Bei weiterem Erhitzen bildet sich (meist unter Anwendung von Druck, da sonst blasig)

Bakelit C: unschmelzbar, über 300° Zersetzung, in der Wärme nicht plastisch, nicht löslich und nicht quellbar.

Verwendung: Bakelit A wird flüssig und fest hergestellt, der feste in Form von alkoholischen Lösungen verwendet (Bakelit-Firnis, Novolack). Er dient als Ersatz für Lacke (Kopal- und Schellack, Spritlacke). Ungeeignet für Polierzwecke; lästig ist der häufig noch merkliche Phenolgeruch. Besonders brauchbar für solche Lackierungen, die einer Einwirkung von Hitze ausgesetzt sind, wie Lampenteile. Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse: sehr hoch. Dient ferner zur Imprägnierung von Holz (fäulniswidrig), Papier, Holzstoffartikeln (photographische Schalen u. dgl.); in der Elektrizitätsindustrie zum Tränken von Spulen, Herstellung von Isolationspapier (Durchschlagswiderstand etwa 48 500 Volt für 1 mm). Bei allen diesen Anwendungsarten erfolgt zweckmäßig nachheriges Erhitzen, eventuell „Bakelisieren" (Erhitzen im

Druckgefäß). Dabei wird es auch gegen verdünnte Säuren und Alkalien unempfindlich. In Mischung mit Füllmaterialien (Holzmehl, Papiermasse, Asbest, Graphit) ist geschmolzenes Bakelit A formbar, durch Erhitzen in den Formen bzw. Pressen wird es zu Bakelit B. Außerhalb der Formen wird dann „bakelisiert" (s. o.). In dieser Form wird Bakelit verwendet zur Herstellung von Isolierplatten, Schalttafeln, Spulenträgern, Bürstenhaltern für Dynamos, ferner von Knöpfen, Griffen (für Messer, Kochgefäße) Hähnen, von Billardbällen, überhaupt zu Drechslerarbeiten.

Die *Festigkeit und Feuerbeständigkeit* ist größer bei Mischung mit Asbest, bei manchen Mischungen die von Gußeisen erreichend; Isolationsfähigkeit höher bei Holzmehlmischungen u. ähnl.

Durchschlagswiderstand: Asbestmischung bis zu 8500 Volt, Holzmehlmischung bis zu 11 000 Volt für 1 mm. Bakelit dient auch zum Kitten.

b) Resinit[1]) ist ähnlich dem Bakelit, aber durchsichtiger, als Kondensationsmittel dienen Salze. Die Überführung in die unlösliche Modifikation geschieht durch bloßes Erhitzen auf 80—90°. Die Verwendung erstreckt sich hauptsächlich auf Schmuck- und Nutzgegenstände (Ersatz für Bernstein, Horn, Zelluloid). Ferner als Emaillelack und Schmelzemaille auch als Appretur für Seidenkrepp u. dgl. Spezial-Resinite sollen auch für zahntechnische Arbeiten geeignet sein.

Bezugsquelle für Bakelite und Resinite: Bakelite G. m. b. H., Berlin W 35.

c) Juvelith[2]) ist dem Resinit ähnlich. Als Kondensationsmittel dient Säure. Auch die Verwendung ist nahezu die gleiche.

d) Metakalin[3]) ist ein in Alkohol, Azeton, Äther, Schwefelkohlenstoff lösliches Kondensationsharz (o-Kresol, Formaldehyd, Säure). Schmp. 110—112°. Es soll als Schellackersatz dienen und ist nach Erfahrung des Verfassers auch für Anstriche, nicht für Polituren brauchbar. Es hat aber den Fehler, im Anstrich oft nachzudunkeln (Bayer u. Co., Elberfeld). Während des Krieges sind zahlreiche ähnliche Kunstharze unter Fantasienamen in den Handel gekommen.

Prüfung von Kondensationsharzen: Die Prüfung von Kondensationsharzen wird sich meist auf die praktische je nach dem Verwendungszweck beschränken (Löslichkeit, Verhalten der Aufstriche, Festigkeit, Feuersicherheit, elektrisches Verhalten). Die Erkennung geschieht zweckmäßig durch Zersetzung mit konzentrierter Natronlauge (heiß) oder Destillation mit Natronkalk. Nachweis von Phenol usw. in der Lösung oder dem Destillat. Bei Auftreten von NH_3 bei der Zersetzung ist Vorliegen von Bakeliten wahrscheinlich. Auch Formaldehyd ist meistens schon durch Erhitzen im Reagenzglas nachzuweisen.

II. Kumaronharze[4]).

Darstellung: Aus den Kumaron und Inden enthaltenden Fraktionen des Steinkohlenteers durch Behandeln mit Schwefelsäure, s. a. Steinkohlenteerprodukte, 8.

Eigenschaften: Je nach Fraktionierung und Reinheit des Ausgangsmaterials zähflüssige, zähe bis springharte Massen von hellgelber bis tiefbrauner (fast schwarzer) Farbe, auch rötlich und grünlich.

Schmelzpunkt auch der härtesten Sorten selten über 65°. Reine Kumaronharze schmelzen weit über 100°; der niedrige Schmelzpunkt der technischen Harze wird durch die Beimengung von Säureharzen bedingt (nach Marcusson)[4]).

Löslichkeit: Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Solventnaphtha. Teilweise bis völlig in Benzin, je nach Art (besonders je nach dem Gehalt an zyklischen Kohlenwasserstoffen). Fast unlöslich in Alkohol und Petroläther, dagegen meist völlig löslich in einem Gemisch beider.

Säuregehalt und Gehalt an verseifbaren Stoffen sehr wechselnd je nach Art der Darstellung und Reinigung von fast 0 bis zu mehreren Prozenten. (Säurezahl bis zu 20, Verseifungszahl bis zu 40.)

Die *Prüfung* wird sich meist auf die praktische beschränken, insbesondere Härte, Farbe, Löslichkeit. Bei der Verwendung von Kumaronharzlösungen als Firnisersatz ist zu berücksichtigen, daß manche Harze mit Farbstoffen leicht eindicken und hierauf zu prüfen. Der Nachweis der Kumaronharze läßt sich durch Trennung der verseifbaren Anteile und trockene Destillation der nicht verseifbaren Teile bewirken. In den Fraktionen 170—190° des Destillates läßt sich dann meist (durch Bromierung) Kumaron oder Inden nachweisen. Die meisten Kumaronharze geben mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen H_2SO_4 (spez. Gew. 1,7) vorübergehende rötliche bis violette Färbungen.

Verwendung: Kumaronharzfirnisse haben mangels besseren Materiales während der Kriegszeit in größtem Maßstabe als Firnisersatz gedient. Sie leiden aber unter dem Fehler, daß die Aufstriche leicht abblättern, und sehr witterungsempfindlich sind. Auch zu Lacken lassen sie sich mit Kopalen zusammen verwenden, vermindern aber die Güte (Härte, Dauerhaftigkeit) derselben bedeutend. S. a. Prüfung. Sie sind als minderwertiger Ersatz für Naturharze zu

betrachten. Die Produktionsmenge ist schwer zu schätzen. Sie kann auf 12000 t für 1917 geschätzt werden; im Frieden auf höchstens 6000 t.

III. Veredelte Naturharze. Hierzu gehören in erster Linie die sog. Hartharze oder gehärtetes Kolophonium, die als Kopalersatz in der Lackfabrikation eine große Rolle spielen (s. 7.) [5]). Auch Kopale sind in ähnlicher Weise behandelt worden.

Ferner existieren zahllose meist kurzlebige Produkte [6]): Harz- und Wachskompositionen, Harze, die durch Chlorierung und andere chemische Prozesse „veredelt" sein sollen, deren Verwendung, soweit es überhaupt zu einer solchen gekommen ist, keine bedeutende Rolle gespielt hat.

Eine Kombination von natürlichen und Kondensationsharzen stellen die „Albertole" dar; diese Produkte sind z. T. öllöslich und sollen als Ersatz von Naturharzen für Öllacke geeignet sein. Ausgedehnte Erfahrungen liegen zurzeit nicht vor. Sie sind günstig beurteilt worden. (Bezugsquelle: Chem. Fabrik Dr. K. Albert, Amöneburg.)

Literatur:

Allgemeines über Kunstharze s. Bottler, Kunststoffe **1911**, 3; **1913**, 145; **1915**, 272; **1916**, 177. Eller, Kunststoffe **1916**, 45. Bersch, Neueste Erfindungen u. Erfahrungen **1915**, 193, 244, Wien.

1. Bakeland, Chem. Ztg. **1909**, 837; **1912**, 1245, **1915**, Nr. 35. Lebach, Chem. Ztg. **1913**, 750.
2. Pollack, Chem. Ztg. **1913**, Nr. 121.
3. Esch, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1915**.
4. Mh., Farb. Ztg. **1916**, 1011, Krumbhaar, ebenda S. 1086, Micksch, Seifensiederztg. **1917**, 359. Ellis u. Rabiewitz, Zentrbl. **1917 I**, 145. Wolff, Farb. Ztg. **1917**, 917, 945, Marcusson, Chem.Ztg. **1919**, 93, 122.
5. S. a. Bottler, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1910**, Nr. 12; **1912**, Nr. 1 u. 2.
6. Diesbezügliche Patente DRP 128 034, 187 844, 178 894, 206 447, 220 582.
7. Koch, Seifenfabrikant **1915**, 277.

11. Mastix; frz. mastic; engl. mastic, mastich.

Gewinnung: Aus den geritzten Rinden der Mastixpistazie (Pistazia lentiscus) fließt das Harz und wird nach dem Erstarren gesammelt.

Chemische Zusammensetzung[1]): Ein alkohollöslicher Teil (α-Harz, Mastizinsäure), saurer Natur und ein unlöslicher Teil (β-Harz, Masticin); geringere Mengen anderer Harzstoffe. Konsitution bei allen unbekannt. Ferner etwa 2% ätherisches Öl (z. T. wahrscheinlich durch Pinen).

Schmelzpunkt: etwa 105—120° unter Zersetzung.

Erweichungspunkt: 90—95°.

Dichte: 1,04—1,07.

Säurezahl: 50—70, meist 60—65.

Verseifungszahl: 70—106, meist 85—100.

Jodzahl: 60—120, meist 70—85.

Löslichkeit: Völlig in Benzol, Äther, Amylalkohol und -azetat; in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl manche Sorten nur teilweise, die meisten vollständig löslich. Teilweise in Alkohol, Azeton, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff. In Petroläther meist nur z. T., manche Sorten fast völlig.

Prüfung. Löslichkeitsverhältnisse, Säure- und Verseifungszahl. Verfälschung ist nicht selten durch Sandarak (s. d.) und Kolophonium (Storch-Morawskische Reaktion [s. Kolophonium „Prüfung"]).

Verwendung: In der Lack- und Firnisindustrie; zur Herstellung von Klebeflüssigkeiten zum Anlegen von Blattgold auf Holz, zum Ankleben von Bärten beim Theater, von Verbänden bei Wundbehandlung. Ferner zur Herstellung von Kitten (Glas, Porzellan, Edelsteine). Im Orient zur Herstellung alkoholischer Getränke und als Räuchermittel.

Handelssorten: Gemeiner Mastix: meist dunklere staubdurchsetzte Kügelchen von Erbsengröße, Tränenmastix, Mastix elekt., hellgelbe, durchscheinend-trübe Kügelchen.

Herkunft: Hauptsächlich aus Chios; andere (geringere) Sorten aus Afghanistan und Beludschistan über Bombay (Bombay- und ostindischer Mastix). Europäische Einfuhr meist über Triest, London, Marseille.

Statistik: Nicht einwandfrei, da mit anderen Harzen zusammen aufgeführt. Angeblich 125 t jährliche Produktion.

Preis: 1913 für Elekta-Ware etwa 700 M. für 100 kg.

Literatur:

1. Tschirch, Harze und Harzbehälter, Leipzig, 1906.
2. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin, 1900. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisind., Berlin, 1916. Bottler, Harze u. Harzindustrie, Hannover, 1907.

12. Sandarak; lat.: sandaraco; frz.: sandaraque; engl.: sandarac (s. Tafel 1 Abb. 1).

Gewinnung: Das aus gewissen Koniferen (Gattung Callitris) quellende Harz wird gesammelt, der Harzfluß durch Einschneiden der Rinde gefördert.

Chemische Zusammensetzung[1]): Verschiedene hochmolekulare Harzsäuren unbekannter Konstitution, geringe Mengen ätherischen Öles und Bitterstoff. Mäßige Sorten auch etwas Wasser und Aschebestandteile.

Schmelzpunkt[2]): 145—148°.

Dichte[2]): 1,05—1,09.

Härte: etwas härter als Gips.
Farbe[2]): Hellgelblich, selten dunkel oder rötlich.
Löslichkeit[2]): Völlig in Äther, Amylalkohol, Azeton, schwer in Alkohol. Teilweise in Chloroform (etwa 45%), Tetrachlorkohlenstoff (20%), Benzin. Wenig in Petroläther (bis zu 8%)[3]). In Benzol ist Sandarak — entgegen den meisten Angaben — teilweise löslich (30—70%), besonders wenn man ihn in größeren Teilchen ohne Schütteln löst[4]). Löslich auch in verdünnter Kalilauge (1%ig) und durch Säuren wieder fällbar.
Säurezahl[2]): 95—160 (meist 130—150).
Verseifungszahl[2]): 150—185 (meist 165—180).
Jodzahl[2]): 60—80.
Prüfung[2]): Durch Löslichkeitsproben, Säure- und Verseifungszahl. Verfälschungen: nicht selten, besonders Kolophonium, erkennbar durch größere Löslichkeit in Petroläther und die Storch-Morawskische Reaktion (s. Kolophonium „Prüfung"). Dammar erniedrigt die Säurezahl und löst sich in Petroläther. Mastix unterscheidet sich von Sandarak durch teilweise Löslichkeit in 60%iger wässeriger Chloralhydratlösung (Dammar fast unlöslich) und größere Benzollöslichkeit (Mastix völlig löslich). Nachweis von Sandarak[5]): Lösen in Äther, Konzentrieren, Versetzen mit Äther-Schwefelsäure (100 Gew.-Teile 37 + 133 H_2SO_4). Zufügen von halbem Vol. Wasser: charakteristischer Geruch.
Verwendung: Hauptsächlich in der Lackindustrie, insbesondere auch von Retuschierlacken für Photographie, ferner zu Kitten (Glas, Porzellan).
Handelssorten: Sandarak naturell (weiß bestäubt), Sandarak ausgesucht (elekt.) und Sandarak extrafein. Die gewöhnliche Ware ist afrikanischer Sandarak; australischer Sandarak zeichnet sich durch stärkeren aromatischen Geruch aus.
Herkunft: Hauptsächlich aus Marokko, Algier, nach Europa besonders über Marseille, Triest, Hamburg.
Statistisches Material liegt nicht in einwandfreier Weise vor, da Sandarak mit anderen Harzen zusammen behandelt wird.
Preis: 1913 für Elekta-Ware etwa 200 M.

Literatur:

1. Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig 1906.
2. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisind., Berlin 1912. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin 1900.
3. Hirschsohn, Arch. Pharm. **211,** 62.
4. Eigene Beobachtung des Verf. s. a. Kalender f. d. Öl-, Fett-, Lack- u. Firnis-Ind., Mainz 1918.
5. Sacher, Farbenztg. **1916,** 138.

13. Terpentine. Lat.: terebinthina; frz.: térébenthine; engl.: teerpentine.
Gewinnung[1]) [2]): Quillt freiwillig aus der Rinde von Pinaceen und Abietineen; der Harzfluß wird durch Anschneiden der Rinde vermehrt, der herausquellende Balsam gesammelt.
Chemische Zusammensetzung[1]): Im wesentlichen Abietin- bzw. Pimarsäure oder ähnliche Harzsäuren und Terpentinöl oder ein ähnliches ätherisches Öl. Der Gehalt an ätherischem Öl ist schwankend, etwa zwischen 10—35%, meist 15—30%.
Dichte: Sehr wechselnd nach Art des Terpentins und Menge des ätherischen Öls; Lärchenterpentin etwa 1,09—1,19[3]), Gewöhnliche bis 0,86 herab[2]).
Zähigkeit, Polarisation und *Lichtbrechung* sind wechselnd. Genauere Daten liegen nur ganz vereinzelt vor und sind daher nicht maßgebend. Für venetianischen wird $[\alpha]_d = +9{,}5^0$ angegeben[2]).
Äußere Beschaffenheit: Gewöhnliche Terpentine (s. „Sorten") meist trübe, „feine" oft fast klar. Je nach dem Gehalt an äther. Öl noch tropfbare bis zähe Massen.
Löslichkeit: In absolutem Alkohol völlig bis fast völlig löslich (in verdünntem s. „Prüfung"). Löslich auch in Benzol, Benzin, Äther, Essigäther, Terpentinöl, Azeton

	Säurezahl [4])	Verseifungszahl [4])	Esterzahl [4])
„Gewöhnlicher"	105—140 meist 110—120	110—165 meist 120—125	3—33 meist 5—15
„Venetianischer"	65—100 meist < 80	95—135 auch weniger	35—55 auch geringer

Prüfung[4]): Säure- und Verseifungszahl. Destillation mit Wasserdampf und Prüfung des Rückstandes (der die chemischen Daten des Kolophoniums, s. d., zeigt) und des übergegangenen Öles (Terpentinöl). Als zwar unsichere, aber brauchbare Vorprobe kann die Probe von Hirschsohn[4]) gelten:

I. 1 Teil. Terpentin + 5 Ammoniak Sp.G. 0,96.

	kalt	im heißen Wasserbade
Venetianischer Terpentin	keine Verteilung	milchige Flüssigkeit
Gewöhnlicher „	zergeht leicht (milchig), bald gallertig erstarrend	klar
Künstlicher „	verteilt sich	erst klar, dann trübe

II. 1 Teil Terpentin + 3 Alkohol (80% Tralles).

	kalt	im heißen Wasserbade
Venetianischer Terpentin	fast klare Lösung	wie kalt
Gewöhnlicher „	scheidet sich z. T. ab	klar
Künstlicher „	trübe Lösung und Ausscheidung	wie kalt

Gewöhnlicher Terpentin zeigt fast stets unter dem Mikroskop Abietinsäurekristalle (wetzsteinförmig) und ist daran auch in Mischungen mit venetianischen zu erkennen. Verfälschungen sehr häufig. Venetianischer mit gewöhnlichem, beide mit „künstlichem" (s. „Ersatz" und „Prüfung").

Verwendung: Zur Darstellung von Kolophonium und Terpentinöl. In der Spritlackfabrikation zur Erhöhung der Elastizität der Lacke (diese läßt aber nach, da der ausschlaggebende Bestandteil, das ätherische Öl, allmählich verdunstet). Zur Herstellung transparenter Papiere (Glasimitationen), als Bindemittel für Porzellan- und Glasfarben („Lustrefarben"), zum Anlegen von Blattmetallen bei der Holzvergoldung, zur Kitt- und Siegellackfabrikation und pharmazeutisch.

Ersatz für technische Zwecke sind die sog. künstlichen Terpentine. Das sind fast ausschließlich terpentinartige Lösungen von Kolophonium in leichten Harzölen, auch mit Zusätzen von Elemi, bisweilen mit ätherischem Öl parfümiert[6]).

Handelssorten: Meist werden nur „gewöhnliche" oder „gemeine Terpentine" und „feine Terpentine" unterschieden. Zu den ersten gehören die deutschen, französischen, amerikanischen Terpentine. Zu den zweiten vor allem der venetianische oder Lärchenterpentin (Therebintina laricina), der ungarische und der Straßburger Terpentin. Auch Chiosterpentin[7]), der mastixähnlich ist, und Kanadabalsam (s. d.) werden oft zu den „feinen Terpentinen" gerechnet. Beide geben nicht, wie die übrigen, die Storch-Morawski-Reaktion (s. Kolophonium-„Prüfung"). Goldgelber, goldfeiner und dicker Terpentin sind solche, aus denen ein Teil des Terpentinöls abdestilliert ist; „Gekochter Terpentin", aus dem er völlig entfernt ist (ohne daß das restierende Harz zu Kolophonium (s. d. Gewinnung) umgeschmolzen ist.

Statistisches: Die statistischen Angaben fassen Terpentine mit Kolophonium z. T. zusammen, die diesbezüglichen Angaben lauten auf etwa 100 000 t jährlicher Einfuhr und etwa 25 000 t jährlicher Ausfuhr. Über die deutsche Terpentin- bzw. Harzerzeugung s. Kolphonium.

Handelsformen: In Fässern zu 100 bis etwa 250 kg. Kleine Quantitäten auch in Blechkanistern (10—20 kg), feinere Sorten gelegentlich in Tontöpfen.

Preise: Gewöhnlicher (1913) etwa 55—75 M., Venetianischer etwa 150—200 M.

Literatur:

1. Tschirch, Harze u. Harzbehälter, Leipzig 1906.
2. Seeligmann-Zieke, Handb. d. Lack- u. Firnisfabrikation, Berlin 1916. Bottler, Harze u. Harzind., Hannover 1907.
3. Beckurts u. Brücke, Arch. Pharm. **230,** 83.
4. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin 1900.
5. Pharmazeut. Zentralhalle **1903,** 825.
6. Andès, Farbenztg. **1912,** 1096.
7. Wigner, Arch. Pharm. **218,** 227. Bettink, ebenda **219,** 149; S. a. 4.

14. Verschiedene Balsame.

Name	a) Kanadabalsam	b) Kopaivabalsam	c) Perubalsam
franz.:	baume de Canade	baume des copaiva	baume de Peru (de St. Salvador
engl.:	Canada balsam (balm)	copaiva balsam	balsam of Peru
lat.:	balsamum canadense	balsamum copaivae	balsamum de Peru od. b. peruvianum
Chemische Zusammensetzung	15—20% ätherisch. Öl, 70—85% Harze, beide unbekannter Natur. Das äther. Öl ist linksdrehend. Geringe Mengen Bitterstoff u. a. m.	40—60% ätherisch. Öl, Rest Harz, beide unbekannter Natur, Bitterstoff u. a. m. in geringer Menge. Über das äther. Öl s. Deussen und Eger[1]). Mit alkal. Erden, gemischt erhärtet er nach und nach	Benzoe- und Zimtsäure (letztere weniger) frei, als Benzylester und an Harzalkohole gebunden, die z. T. frei sind ($C_{13}H_{22}O$ u. $C_{18}H_{20}O_5$). Die Summe der in Natronlauge unlöslichen neutralen Stoffe wird als „Cinnamein" bezeichnet (50—65%, Bitterstoff u. a. m. Mit Wasserdampf flücht. Öl[3])
Äußeres und Farbe	klar, hellgelb schwach fluoreszierend, zähflüssig	hellgelb bis dunkelgelb, bräunlich und grünlich. Maracaibo: dickflüssig, Parabalsam u. a. dünn	aromatisch riechend, dickflüssig, braun
Löslichkeit	völlig löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Essigäther; teilweise in absol. Alkohol und Petroläther	löslich in absol. Alkohol und Chloroform	völlig löslich in absol. Alkohol, Essigäther, Chlorof., Azeton. Mit fettem Öl bis etwa 10%, mit Terpentinöl bis etwa 45% mischbar
Säurezahl	84—87	Maracaibo: 76—95 Para: 30—65	30—62
Verseifungszahl[16])	90—98	Maracaibo: 80—100 Para: 30—70	220—255
Esterzahl	4—11	Maracaibo: 0,5—9 Para: 0—8	160—225
Dichte ($D^{15}/_4$)	0,985—0,999	0,980—0,940	1,44—1,46
Brechungsexponent	$n\frac{15^0}{D}$ 1,528	—	—
Prüfung und Verfälschung	Löslichkeit, Säure-Verseif.-Esterzahl. Fette Öle lassen sich durch zu hohe Verseifungs- und Esterzahl erkennen, Paraffin unf Paraffinöl durch zu niedrige. Kolophonium und venetian. Terpentin mittels Storch-Morawski-Reaktion (s. Kolophonium) Fette Öle bei allen Balsamen am besten durch Glyzerinnachweis	Löslichkeit und Säure-Vers.-Esterzahl. Im übrigen wie Kanadabalsam. Ferner auf Gurjunbalsam durch Schütteln mit 80 % iger Chloralhydratlösung: reiner Kopaiva löst sich!; abgeschiedenes Öl mittels Farbenreaktionen prüfen (s. Gurjunbalsam) [2])	Löslichkeit, insbesondere in 60 % iger Chloralhydratlösg., von der 5 Teile 1 Teil reinen Balsam lösen sollen. Verseif., Säure, **Esterzahl.** Cinnameinbestimmung: je 2,5 g Balsam, Natronlauge und Wasser mischen, mit 50 ccm Äther schütteln, 25 25 ccm desÄthers verdampfen, Rückstand trocknen. Mindestens 50%, (pharmazeut. 56%) müssen so extrahierbar sein. Verseifungszahl des Rückstands soll mindestens 235 sein.[4]) Cinnamein in Äther gelöst, tropfenweise H_2SO_4 wird kornblumblau, künstliches nicht![5])

d) **Tolubalsam**	e) **Gurjunbalsam**	f) **Storax**
baume de Tolu		styrax
balsam of Tolu		storax
balsamum de Tolu oder B. tolutanum		styrax
Benzoe- und Zimtsäure, 12—15% frei, der Rest an Harzalkohol unbekannter Natur gebunden. Ätherisches Öl, Bitterstoff	45—72% eines ätherischen Öles (Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, D_{15} = 0,918 siedet bei 225—226°). Rest Harz unbekannter Natur. Bitterstoff in geringer Menge u. a. m. Mit alkal. Erden wie Kopaivabalsam	zwei harzalkoholartige Stoffe, die z. T. als Zimtsäureester vorliegen z. T. als Natriumverbindung. Verschiedene Zimtsäureester, ätherisches Öl, geringe Menge Vanillin. Wasser s. a. Sorten
braungelb, halbweich oder erhärtet, dann bei 60—65° schmelzend	dickflüssig, dichroitisch: grünlich-rotbraun	dickflüssig, vanilleartig riechend, graugrünlich oder bräunlich, erhärteter in Körnern s. a. Sorten
Völlig löslich in Azeton, Lauge, Chloroform; z. T. bis fast völlig in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff	Löslich in Chloroform, ätherischen Ölen, Alkohol (90%ig), Essigäther, Benzol; fast völlig in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff.	In den meisten organischen Lösungsmitteln nur z. T. In Alkohol bis auf 1,5—4% löslich. „Gereinigter" soll fast völlig in äther. Schwefelkohlenstoff Benzol, teilweise löslich in Petroläther sein
112—168	5—10	roh: 55—75 gereinigt: 70—90
155—190	10—25	roh: 100—150 gereinigt: 135—180
30—40	1—15	roh: 35—75 gereinigt: 50—120
—	0,95—0,965	roh: 1,113—1,121 gereinigt: 1,09—1,114
—	$n\frac{20^0}{5}$ 1,5135—1,5178[7])	—
Prüfung wie Kanadabalsam. Positiver Ausfall der Storch-Morawski-Reaktion ist nicht beweiskräftig; negativer aber wohl für Abwesenheit von Kolophon. Besser wird die Reaktion mit Petrolätherextrakt ausgeführt.	Erkennung von Fetten, Ölen und Kolophonium durch erhöhte Verseifungs- bzw. Säurezahl. Charakteristische Farbenreaktionen: 1 Teil G + 20 Teile CS_2 + 0,2(H_2SO_4 + HNO_3, 1:1): rotviolette Farbe [8]) oder: 3—4 Tropfen in Eisessig + 1 Tropfen Natriumnitritlösg. (10%ig), mit H_2SO_4 unterschichten: dunkelviolett; oder: 5 Tropfen in Eisessig (5 ccm) + 2 ccm Zinnchlorürlösg. schütteln: blutrote Farbe. [7])	Lösen von 10 g in 10 g kaltem Alkohol; Extrakt soll mindestens 65% betragen. Lösungsrückstand für pharmazeut. rohe Ware nicht über 2,5%, für reine: 0. Auskochen mit Wasser: Beim Erkalten Ausscheidung von Zimtsäure. Beim Kochen mit saurer $KMnO_4$-Lösg: Bittermandelölgeruch (Bildung von Benzaldehyd), „Gereinigter" soll nicht mehr als 10% Wasser enthalten; s. a. Löslichkeit. Verfälschungen wie Kanadabalsam.

Fortsetzung nächste Seite.

Name	a) **Kanadabalsam**	b) **Kopaivabalsam**	c) **Perubalsam**
franz.:	baume de Canade	baume des copaiva	baume de Peru (de St. Salvador)
engl.:	Canada balsam (balm)	copaiva balsam	balsam of Peru
lat.:	balsamum canadense	balsamum copaivae	balsamum de Peru od. b. peruvianum
Verwendung	Kitten von Linsen u. ähnl. für optische Apparate. Zum Einbetten mikroskopischer Präparate	Pharmazeutisch und zur Herstellung von Pauspapier	Pharmazeutisch (bei Hautkrankheiten und Ungeziefer). Ersatz: Perugen (Mischung von synthet. Zimt- und Benzoesäurebenzylester), Peruol (Lösung von synthet. Benzoesäure. Benzylester in Rizinusöl). Technisch wenig verwendbar: Parfümerie und angeblich in Schokoladefabriken als Vanilleersatz(?)
Handelssorten und Preis (1913) für Lieferung meist in Kanistern von 5—20 kg	„natürlicher" K.-Balsam etwa 1300 M. „gereinigter" etwa 1600 M., „eingetrockneter" etwa 3000 M.	technische Ware 200—300 M., pharmazeutische (Maracaibo-Balsam) 450 bis 500 M.	Pharmazeutische Ware (andre kommt kaum auf den Markt) etwa 1400 M.

B. Harzöle.

Gewinnung[1]): Durch trockene Destillation des Kolophoniums sowohl mit direkter Feuerung, wie mit überhitztem Dampf, auch mit gemischter Feuerung (erst Dampf dann direktes Feuer). Vielfach auch unter Anwendung eines Vakuums. Zunächst gehen als Vorlauf sog. Sauerwasser und Pinolin über, dann die eigentlichen Harzöle. Reinigung teils mit Säuren (besonders konz. Schwefelsäure, Salpetersäure), teils mit Laugen oder Ätzkalk oder mit oxydierenden Mitteln, wie auch durch Einblasen von Luft in erhitztes mit Lauge gemischtes Öl; Klärung durch Filtration über Gips. Auch doppelte Destillation wird angewendet.

Chemische Zusammensetzung: Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich hydrierte Retene[2]) und terpenartige, hauptsächlich: $C_{20}H_{28}$ (Diterebentylen), $C_{20}H_{36}$ (Didecen) und $C_{20}H_{30}$ (Diterebentyl); leichtere Öle enthalten hauptsächlich (bis zu 80%) des ersten, schwerere mehr von den anderen. Ferner sind Harzsäuren vorhanden: Abietinsäure[4]), Isosylvinsäure[3]) (s. Kolophonium) und phenolartige Verbindungen[4]). Die Eigenschaften der Harzöle sind je nach der Art der Destillation und der Reinigung so verschieden, daß alle Angaben nur als ungefähre Anhaltspunkte aufzufassen sind. Kaum je findet man im Handel 2 Harzöle, die sich genau gleichen.

Siedebeginn: Blondöle[5]) (s. Sorten): 200 bis 225°, Blau- und Grünöle 300—350°, Destillationsrückstand: 10—50%.

Dichte[5]): D_{15} = 0,90—1,0, meist, besonders gereinigte 0,96—0,99, Blau und Grünöle (s. Sorten) auch bis 1,01.

Entflammungspunkt[6]): (im offenen Tiegel) etwa 140—165, leichtere auch bis zu 85° herab.

Farbe: Je nach Art der Destillation und Reinigung hellgelb bis fast schwarz.

Brechungsexponent[6]): etwa 1,525—1,59, meist unter 1,55.

Optische Aktivität: $(\alpha)_D$ etwa = + 30 bis + 60, entsäuerte auch niedriger[6]).

Löslichkeit: Löslich in Äther, z. T. in Petroläther u. a. Mineralölen, sowie in Azeton, Eisessig und Chloroform, in dem 10—11-fachen Volumen eines Gemisches von 10 Teilen Alkohol (91 Gew.-%) + 1 Teil Chloroform (Finkener-Probe)[7]), im 9 bis 10 fachen Volumen Alkohol (96 Gew.-%), in Alkohol absol. zu 50—100%[8]).

Säure- und Verseifungszahl: Sehr wechselnd nach Art der Raffination, fast 0 bis zu etwa 100.

Jodzahl: etwa 40—50.

Verhalten gegen Luft und Chemikalien: An der Luft verharzen rohe Harzöle sehr rasch unter Erhöhung von Säure- und Verseifungszahl. In dünner Schicht werden die Öle in 1—3 Tagen klebrig (außer gut raffinierten und entsäuerten) und trocknen je nach Art in 2 Tagen oder in längeren

d) Tolubalsam	e) Gurjunbalsam	f) Storax
baume de Tolu		styrax
balsam of Tolu		storax
balsamum de Tolu oder B. tolutanum		styrax
Pharmazeutisch, Parfümerie, Räucherwaren. Dient häufig zur Verfälschung des Perubalsam.	Wird viel zur Verfälschung anderer Balsame benutzt, ist aber durch seine Farbenreaktion leicht erkennbar. In Java dient er als lackartiges Farbenbindemittel. In Europa wenig benutzt.	Pharmazeutisch, Parfümerie, Räucherwaren.
„natürlich", „halbweich", „hart" etwa 650—850 M.	—	„flüssig" bzw. „roh" (Storax. crud.) etwa 140 M., „gereinigt" (St. depur.) etwa 300 M. Storax calamita ist eine feste, aus geringwertigen Sorten gepreßte Masse im Gegensatz zu erhärtetem natürlichen, der körnig ist.

Zeiträumen, manche uberhaupt nicht völlig[5]). Säurehaltige Öle verseifen sich mit Laugen, die unverseifbaren Anteile emulgieren sich in der Seife bzw. deren Lösung. Säureärmere Öle mit Kalkmilch verkocht geben flüssige bis weiche Massen, die Mineralöle usw. emulgieren („Ansatz" für Wagenfette), säurereiche geben zähe, kittartige oder trockene Kalkverbindungen.

Prüfung[8]): Löslichkeitsverhältnisse, Refraktion und folgende Farbenreaktionen kennzeichnen die Harzöle: 1. gleiche Vol. Öl und Schwefelsäure (spez. Gew. 1,6) geben rote Farbe der Mischung und Säure, gut raffinierte wenig oder nicht. 2. Storch-Morawskische Reaktion wie Kolophonium (s. d. „Prüfung"). 3. mit $SnCl_4$ Violettfärbung. Gegenwart von Mineralöl durch Finkener-Probe[9]) (s. Löslichkeit): Mineralöl scheidet sich ab. Im übrigen richtet sich die Untersuchung nach der Verwendung, z. B. Verseifbarkeit und Eigenschaften der Kalkseife bei Wagenölen; bei Schmierölen[8]): Säuregehalt (unter 0,2% ber. als SO_3), Flammpunkt (etwa. 155° im Pensky-Martens-Apparat). Verharzungsgrad, Verdampfbarkeit (nicht über 0,4%) bei 5 stündiger Erwärmung auf 100°. Bei Firnisölen: Säuregehalt und Trockenfähigkeit.

Haltbarkeit: Nur gut raffinierte Harzöle bleiben längere Zeit fast unverändert, sonst verharzen sie (s. Verhalten gegen Luft) unter Verfärbung.

Verwendung[1]): Helle säurefreie (sog. „weiße") Harzöle dienen als Schmieröl (Turbinenöle), s. a. „Prüfung", zur Herstellung von Firnisersatzprodukten besonders für Druckfarben, hierfür auch direkt (vielfach oxydiert [„geblasen"]). Zur Bereitung von Kitten, Lederfetten („Patentöl"), Brauerpech (Auspichen von Fässern), helleren Wagenfetten. Dunklere für Wagenfette (Hauptanwendungszweck), Seilschmieren.

Sorten: Je nach steigendem Siedebeginn (und damit verbunden der Farbe im rohen Zustande) spricht man von Blondölen, Blauölen, Grünölen, Rotölen, ferner von Kochölen und Pechölen (etwa zwischen Pinolin und Blondölen stehend) und Stockölen (meist schwere Blondöle). Die Bezeichnungen sind bei der Verschiedenheit der Harzöle mehr oder minder willkürlich. Beim Ankauf sollte man stets nach Probe kaufen und sich nicht auf die Bezeichnung verlassen.

Nebenprodukte: 1. Sauerwasser (s. Gewinnung) dient zur Herstellung von Essigsäure, b) Pinolin[10]) (Harzgeist, Harzessenz, -spiritus, flüchtiges Harzöl) (3—8% Ausbeute), spez. Gew. roh 0,9—0,93, gereinigt und destilliert etwa 0,88, Siedegrenzen etwa 120—200°, hauptsächlich zwischen 150—180°, Flammpunkt 30 bis 40°. Verwendung: Putzöl, Lösungsmittel für Harze und Fette. Ersatz für Terpentinöl

(Bohnermassen, Schuhkreme, in Druckereien, für minderwertige Lacke), zur Herstellung von Ersatz für venetian. Terpentin (mit Kolophonium zusammen), in der Lackindustrie. Gereinigtes Pinolin heißt auch „Kamphine". c) Der Destillationsrückstand „Schmiedepech" (Harzpech) als Bindemittel zur Kohlenbrikettierung und als Bürstenpech (gewöhnlich in Verbindung mit anderen Pechen), in der Lackindustrie in Verbindung mit Asphalt für Rostschutzmittel u. dgl. d) Zersetzungsgase werden bisweilen in Gasometern aufgefangen und an Ort und Stelle zur Beleuchtung verwendet.

Literatur:

1. s. besonders Bottler, Harze u. Harzind., Hannover **1907**.
2. Bruhn u. Tschirch, Chem. Ztg. **1900**, 1105; Arch. f. Pharmazie **1903**, 523.
3. F. Schulz, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **16**, 186, Zentrbl. **1909 II**, 824.
4. Tschirch u. Wolff, Arch. Pharm. **245**, 1, Zentrbl. **1907 I**, 1331.
5. S. 1., auch H. Wolff, Farb. Ztg. **1912**, 743.
6. S. 5., auch Holde, Unters. d. Kohlenwasserstofföle u. Fette, S. 214, Berlin **1913**.
7. Finkener, Z. anal. Ch. **1887**, 652.
8. Holde s. 6.
9. s. a. Utz, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **13**, 48. Valenta, Chem. Ztg. **30**, 266.
10. Herstellung, Reinigung usw. s. 1. Chem. Zusammensetzung (Pinen, Dipenten, Camphen) s. Grimaldi, Chem. Ztg. **33**, 1157.

C. Terpentinöl: lat. :oleum terebinthinae; franz.: huile de thérebenthine; engl.: turpentine oil.

Gewinnung[1]: aus dem Terpentinbalsam (s. Terpentine) durch Wasserdampfdestillation und Rektifikation durch Destillation über Kalk. Hiervon ist zu unterscheiden das „Holzterpentinöl" (engl. wood spirit), das durch direkte Dest. oder Dest. mit überhitztem Dampf aus harzhaltigen Holzabfällen gewonnen wird; auch die Extraktion der Abfälle mit Laugen und Destillation der Extrakte wird verwendet. Kienöl (auch „russisches Terpentinöl" genannt; s. a. „Sorten") wird durch trockene Destillation der Holzstumpen harzhaltiger Bäume, bes. Koniferen, erzeugt, durch Destillation über Kalk gereinigt, auch durch Behandlung mit Oxydationsmitteln (Kaliumpermanganat, Chromsäure, Persulfat u. a. m.), dann mit trockenen Alkalien und Erdalkalien, weiter mit alkoholischer Alkalilösung und endlich mit Säuren[2].

Chemische Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Terpentinöls ist Pinen (l- und d-Form) $C_{10}H_{16}$ neben anderen Terpenen gleicher Bruttozusammensetzung, wie Camphen[3] und Fenchen[4], Verbenon[5] und Verbenol[5]. Ferner Oxydationsprodukte in kleineren Mengen (s. „Verhalten gegen Luft und Chemikalien"); dampfdestillierte Holzterpentinöle enthalten auch noch Limonen, Dipenten, Cymol[7], Sylvestren[6]; in direkt destillierten ist auch Penten, Penton, Toluol, Heptin, in Kienölen viel Sylvestren, Pinen, Dipenten (das Pinen ist gewöhnlich d-Pinen), Cymol[7]) enthalten.

Dichte[8]: $D_{\frac{15}{4}}$ = 0,865—0,875, Kienöl 0,86 bis 0,88[8], Holzterpentinöl 0,859 bis 0,915[9].

Zusammendrückbarkeit[10]: Koeffiz. 79,14 . 10^{-6} bei 19,7°.

Oberflächenspannung[11]: Konstante: 2,682 bis 2,717 (20°).

Wärmeausdehnung[12]: Koeffizient 0,00078 bis 0,00106, (Mittel: 0,0010).

Spezifische Wärme[13]: 0,41058 (0°), 0,4842 bis 0,5242 (80°), 0,5068—0,6126 (150°).

Siedeverhalten: Beginn des Siedens: Terpentinöl[8] 155—156°, Kienöl[8] 150—160°, Holzterpentinöl[9] 150—177°. Ende des Siedens: Terpentinöl: 170—175°, Kienöl[8] 180—185 und höher, Holzterpentinöl[9], 185—190°. Beim Terpentinöl[8] destillieren mindestens 75% bis 162°, beim Kienöl[8] 50—70% zwischen 160 und 170°.

Latente Verdampfungswärme[14]: 68,5—74 kcal (1 kg Wasser auf 1°).

Entflammungspunkt[8]: 36—40° im Abelschen Apparat.

Verbrennungswärme[15]: 10850 kcal.

Brechungsexponent[8]: $n_D^{15°}$ = 1,470—1,475, Kienöle 1,467—1,481. Änderung für 1° = 0,00037[12].

Polarisation[8] im 100 mm-Rohr: franz. Terpentinöl — 20 bis — 40°, amerikanisches + 5 bis + 15°, auch schwach linksdrehend. Kienöle meist pos. 15—30°, auch linksdrehend etwa bis — 15°, Holzterpentinöle + 15 bis + 77° (s. 9.).

Dielektrizitätskonstante: 2,15—2,26[16].

Löslichkeit: In etwa 3 T. absol. Alkohol und in 5—12 T. 90%igem löslich. In jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Benzin, Chloroform, Eisessig, fetten Ölen, mit ätherischen Ölen entstehen oft trübe Lösungen. Bei Mischung von je 4 ccm Terpentinöl und Essigsäureanhydrid entstehen zwei Schichten, deren untere 4,6—4,8 ccm beträgt. Beim Kienöl mindestens 6,2 ccm. (5,8 ccm bei Mindestgehalt von 52% Kienöl, 7,0 ccm bei mind. 50%)[17]. Terpentinöl löst viele Harze, Kautschuk, Schwefel und Phosphor u. a.

Verhalten gegen Luft und Chemikalien: Bei Luft- bzw. Sauerstoffzutritt wird das

Terpentinöl leicht oxydiert, es entstehen organische Superoxyde[18]), bei Gegenwart von Wasser, das nicht unbedingt zur Oxydation erforderlich ist, auch Wasserstoffsuperoxyd.

Die Bildung von Ozon, die man früher annahm, ist widerlegt. Die Superoxyde zerfallen in Oxydationsprodukte der Terpene z. B. Kampfersäure ($C_8H_{14}(COOH)_2$) und Wasserstoffsuperoxyd. Ferner wird der dem (alten, ranzigen) Terpentinöl den stechenden Geruch verleihenden Kampfersaurealdehyd ($C_{10}H_{16}O_3$) gebildet[19]). Besonders bei Belichtung und Sauerstoffzutritt wird inaktives Pinolhydrat ($C_{10}H_{18}O_2$) gebildet, das z. T. auskristallisiert (Schmp. 131°)[20]). Französisches Öl ist leichter oxydabel, als amerikanisches. Einwirkung gasförmiger Salzsäure hat die Bildung von Pinenchlorhydrat (identisch mit Bornylchlorid[21]) zur Folge, das durch Wasserentziehung und Oxydation in Kampfer umgewandelt werden kann[22]). Mit organischen Säuren wird das Pinen zu Bornylester und Isobornylester umgesetzt, die nach Verseifung und Oxydation ebenfalls Kampfer liefern. Mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure reagiert Terpentinöl, (ebenso auch Holzterpentin- und Kienöl) unter heftigen Reaktionen, bei Salpetersäure ohne gute Kühlung Explosion!). Die Reaktionsprodukte sind teils saure, teils polymerisierte. Mit Amylnitrit in Eisessigmischung (1:1 Öl) tropfenweise unter Kühlung, entsteht das charakteristische Pinennitrosochlorid [Schmp. (aus Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt) 102—103°], das mit Benzylamin in Pinennitrolbenzylamin übergeführt wird (Schmp. 122—123°). Terpentinöl- bzw. Pinennachweis!

Mit Brom und Jod werden Additionsprodukte gebildet. Über die Temperaturerhöhungen bei Einwirkung von Brom s. Heiduschka und Rheinberger[22]), von Schwefelsäure s. Grimaldi u. Prussia[23]).

Physiologisches Verhalten: Terpentinöl wirkt antiseptisch und sekretionsbeschränkend. Bei der Einwirkung auf die Haut entstehen (z. B. beim Reinigen von Maschinenteilen, Lettern bei der Buchdruckerei) bisweilen Ekzeme. Dies ist jedoch vorzugsweise nur bei älteren, verharzten Ölen der Fall. Frisch destilliert wirkt es jedenfalls innerlich und äußerlich weniger stark, als Benzine und Benzolkohlenwasserstoffe[24]). Die Wirkung als Gegengift bei Phosphorvergiftungen wird bestritten[25]).

Prüfung: Zur Reinheitsprüfung von Terpentinöl dienen in erster Linie: Spez. Gew., Brechungsvermögen und Siedeverhalten. Die einzelnen Fraktionen des Terpentinöls haben nahe beieinander liegende Brechungsexponenten, während sie bei verfälschten Terpentinölen (ausgenommen Kienöl, Holzterpentinöl) erheblichere Unterschiede aufweisen. Wertvoll für die Reinheitsprüfung ist auch die Bromzahl: 0,5 ccm Terpentinöl + 50 ccm Alkohol + 5 ccm Salzsäure (1,125 D.), hierzu eine Lösung von 13,296 g Kaliumbromat und 49,633 g Kaliumbromid fließen lassen, bis zur mindestens 1 Min. bestehenden Gelbfärbung oder Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier Bromüberschuß beweist. Ist s = spez. Gew. des Öles, a = Verbrauch der Bromsalzlösung so ist die Bromzahl $\frac{8a}{s}$, bei reinen Terpentinölen 215—230. Alte Öle mit niedrigeren Bromzahlen geben Destillate mit normalen. Für die Beurteilung ist auch die Bestimmung des Abdampfrückstandes wichtig (bei etwa 150° zu bestimmen, da bei niedrigeren Temperaturen infolge langsamer Verdunstung Oxydationen unter Rückstandserhöhung entstehen[37]). Gute Öle sollen Rückstände unter 0,5% aufweisen. Mehr als 1% ist als starke Verharzung zu bezeichnen.

Verfälschungen des Terpentinöls sind ungemein häufig; besonders mit Benzin (erniedrigt Dichte und Brechung, sowie Bromzahl, ändert meist auch das Siedeverhalten erheblich). Grobe Verschnitte sind durch geringere Löslichkeit in Alkohol (s. o.) oder in 99%iger Essigsäure[26]) zu erkennen. Sicherer ist Behandlung mit konz. und rauchender Schwefelsäure (Kühlung!) und Refraktionsbest. des abgeschiedenen Anteils (bei reinen Ölen selten über 5% mit Brechungsexp. über 1,500)[27]). Quantitative Ermittlung am besten nach Markusson[28]) durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei — 10°. Mittels dieser Methode lassen sich auch Benzol und seine Homologen bestimmen. Qualitativ sind diese durch erhöhte Brechung und erhöhtes spez. Gew. und erniedrigte Bromzahl sowie Herabsetzung des Siedebeginns zu erkennen. Zur Ermittlung der nicht seltenen Verfälschung mit Kienöl sind verschiedene Farbenreaktionen vorgeschlagen; die verläßlichsten sind: Grünfärbung des Öles beim Schütteln mit schwefliger Säure (Herzfeld[29]), s. a. Modifikation von Wolff[30]), ferner die von Wolff[30]): 5 ccm Öl + 5 Tropfen Nitrobenzol und Aufkochen dazu 2 ccm Salzsäure (D = 1,125) und 10 sec. sieden lassen (Vorsicht, oft heftige Reaktion). Kienöle und diese enthaltende Terpentinöle zeigen Braunfärbung des Öles und Braun- bis Schwarzfärbung der Säure, reine Terpentinöle hellgelbe bis grünstichige Ölschicht und schmutzig hell-

braune Säure. Andere Kienölreaktionen s. Piest[31]), Valenta[32]), Utz[33]). Weitere Verfälschungen sind die mit Harzessenzen (Nachweis s. Grimaldi[34]). Tetrachlorkohlenstoff läßt sich mittels der Beilsteinschen Chlorreaktion nachweisen, allerdings kommen auch Verfälschungen mit Rückständen der Kampferfabrikation vor, die ebenfalls chlorhaltig sind! Über Terpentinöl als Abfall der Sulfitzellulosefabrikation und dessen Nachweis s. Wolff[35]).

Verwendung: In großem Maßstabe in der Farben- und Lackfabrikation sowie zu Bohnermassen, Schuhkremen u. ähnl. als Lösungs-, bzw. Verdünnungsmittel. Bei dieser Verwendung ist es sehr häufig durch rektif. Kienöl und vornehmlich durch geeignete fraktionierte Benzine (150—180° siedend) ersetzbar, besser durch Mischungen von Benzin und Solventnaphta[36]). Eine weitere bedeutende Anwendung ist die zur Fabrikation des synthetischen Kampfers (s. „Verhalten gegen Chemikalien"). Hierfür ist französischer besser geeignet als amerikanischer. Auch in der Sprengstoffabrikation findet Terpentinöl Verwendung, teils unmittelbar teils über den Umweg über Kampfer. Endlich findet Terpentinöl pharmazeutische Verwendung. Versuche Terpentinöl für Kampferfabrikation durch geeignete Fraktionen der Kienöle zu ersetzen, waren bisher ohne Erfolg. Auch zur Herstellung synthetischen Kautschuks wurde Terpentinöl als Ausgangsmaterial für die Isoprengewinnung versucht[38]). Holzterpentinöl und Kienöl finden vornehmlich in der Lackindustrie Verwendung. Besonders das letztere stört aber durch seinen aufdringlichen Geruch, der allerdings durch geeignete Behandlung (s. Gewinnung) gemildert werden kann. Bei helleren Lacken, besonders weißen, ist häufig eine Vergilbung zu bemerken. Ranziges Terpentinöl wird auch analytisch zum Blutnachweis verwendet.

Nebenprodukte treten bei der Verarbeitung des Terpentinöls auf, die häufig ungehörigerweise z. B. als „oxydiertes" Terpentinöl u. ähnl. bezeichnet worden sind. Sie sind ihres hohen Sp. wegen in der Lackfabrikation zu verwerfen. Bei der Herstellung von Holzterpentinöl fallen die niederen Fraktionen als Harzgeist (80 bis 150° sied.) und die höheren: Fichtenöl (pine oil) bis 250°, sowie Harzöle, bis 400° siedend ab. Sie werden als Ersatz für die betreffenden Fraktionen der Harzdestillation benutzt (s. B.).

Statistisches: Der Hauptproduzent für Terpentinöl ist Amerika, das jährlich rund 155000 t erzeugt und etwa 3000 t Holzterpentinöl. Der deutsche Außenhandel stellte sich in den letzten Vorkriegsjahren folgendermaßen (Terpentinöl, Kienöl, Harzgeist u. ähnl. zus.):

	Einfuhr	Ausfuhr
1910	28 282 t	1403 t
1911	27 326 t	1374 t
1912	30 455 t	1614 t
1913	35 029 t	1889 t

Amerika liefert 77—80% der Einfuhr, Frankreich 9—10%. Von der Ausfuhr gingen rund 70% nach Österreich-Ungarn.

Verpackung und Preise. Die Preise sind wechselnd, geliefert wird gewöhnlich in Barrels von etwa 150 kg (inkl.), kleinere Quantitäten auch in Ballons (exkl.). Französisches ist gewöhnlich einige Mark teurer als amerikanisches. Kienölpreise je nach Rektifikationsgrad meist 30—40 M.

Handelssorten und Handelsgebräuche: Handelssorten sind „Terpentinöl" und „rektifiziertes" oder doppelt destilliertes Terpentinöl. Letzteres muß wasserhell sein und hat gewöhnlich Säurezahlen unter 0,05. Ersteres kann schwach gelblich sein und hat Säurezahlen bis etwa 0,3; Terpentinöl wird auch nach Herkunft als „französisches" oder „amerikanisches" gehandelt. Kienöl kommt als „rohes" (tiefgefärbt, von schlechtem Geruch und oft stark saurer Reaktion und als „rektifiziertes" von wechselnder Beschaffenheit in den Handel. Der Unsitte, Ersatzprodukten den Namen Terpentinöl beizulegen, steuerte folgender Beschluß des „deutschen Schutzvereins der Lack- und Farbenindustrie": „Unter „Terpentinöl" ist nur unverfälschtes Terpentinöl zu verstehen. Jedweder Zusatz von Mineralöl u. dgl. rechtfertigt nicht mehr die Bezeichnung „Terpentinöl". — Kienöl darf nicht einfach als „Terpentinöl" bezeichnet werden.

Terpentinölersatzmittel dürfen die Bezeichnung „Terpentinöl" nur in Verbindung mit einem nicht irreführenden Phantasienamen tragen. Als irreführende Bezeichnungen sind besonders zu nennen:

a) Herkunftsbezeichnungen,

b) Eigennamen oder Firmenbezeichnungen,

c) Verstümmlungen des Wortes „Terpentinöl".

Als „synthetisches Terpentinöl" bezeichnete Produkte müssen wirklich synthetisches, also auf künstlichem Wege hergestelltes echtes Terpentinöl sein.

Die Bezeichnung „chemisch reines Terpentinöl" ist unzulässig, da es solches nicht gibt."

Literatur:

1. Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle (Springer, Berlin); s. a. Seeligmann-Zieke, Handbuch d. Lack-

u. Firnisindustrie (Union Deutsche Verlagsges.).
2. DRP. 170 543, 180 207; s. a. DRP. 196007, 239546; Terpentinöl als Abfallprodukt der Zellulosefabrikation DRP. 210829.
3. Armstrong u. Tilden, Ber. chem. Ges. **1879,** 1753; Power u. Kleber, Pharm. Rundsch. **1894,** 16; s. a. 4).
4. Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. 113 (1891) 551; Bertram, J. prakt. Chem. **1894,** 1; Schimmel u. Co., Berichte **1897,** 68.
5. Blumann u. Zeitschel, Ber. chem. Ges. **1913,** 1178.
6. Aschan u. Hjelt, Chem. Ztg. **1894,** 1566, 1699, 1800.
7. Tilden, Pharmac. Journ. (London) **1878,** 539. Flawitzky, Ber. chem. Ges. **1887,** 1956. Wallach, Ber. chem. Ges. **1877,** 1202; Lieb. Ann. **1885,** 240.
8. Die Zahlen sind der Literatur s. 1 u. 9 besonders entnommen und zahlreichen eigenen, z. T. unveröffentl. Untersuchungen.
9. S. 8 u. Veitch u. Dorek, Farbenztg. **1912,** 1440.
10. Quinke, Wied. Ann. **1883,** 401.
11. Magie, Wied. Ann. **1845,** 421; Phil. Mag. **1888,** 62.
12. Wolff, Farbenztg. Jg. 17, Nr. 50.
13. Regnault, Mém. de l'Acad. franc. 186, 262; Hirn, Annal. chim. phys. **1867,** 32.
14. Brix, Poggend. Ann. **1842,** 341; Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. **1853,** 461. Schall, Ber. chem. Ges. **1884,** 2199.
15. Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. 37, 406, 34, 357; Lieb. Ann. 88, 149.
16. Landolt u. Börnstein, Tabellen.
17. Wolff, Farbenztg. Jg. 17, Nr. 32.
18. Kingzett, J. Chem. Soc. **1874,** 511, vor allem Engler u. Weißberg, Ber. chem. Ges. Jg. 31, 3046.
19. Armstrong u. Pape, J. Chem. Soc. **1891,** 315; s. a. Schiff, Chem. Ztg. **1896,** 361.
20. Sobrero, Lieb. Ann. **1851** (80) 106. Wallach, ebenda **1890** (259) 313.
21. Hense, Ber. chem. Ges. **1906,** 1127.
22. Chem. Ztg. **1914,** 41.
23. Chem. Ztg. **1913,** 657.
24. Wolff, Farbenztg. Jg. 16, Nr. 51 u. 55. Zellner u. Wolff, Ztschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. **1913,** 69. Wolff, Die Hygiene **1913,** 584.
25. Sieburg, Ch. Zentralbl. **1914,** II, 65.
26. Dunwody, Amer. Journ. of Pharm. **1890** (Juni); s. a. Farbenztg. 15 Jg. 213 (1905).
27. Herzfeld, Z. f. öff. Ch. **1903,** 454; Chem. Ztg. **1909,** 966, 978, 985. Böhme, Chem. Ztg. **1906,** 633. Utz, Chem. Rev. üb. d. Harz- u. Fett-Ind. **1904,** 217, **1905,** 99; Farbenztg. **1912,** Jg. 17, 2215. Eibner u. Heel, Chem. Ztg. **1910,** Nr. 73.
28. Chem. Ztg. **1909,** Nr 110—112; Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzind. **1910,** Nr. 1; s. a. Holde, Analyse der Kohlenwasserstofföle u. Fette (Springer).
29. Ztschr. f. öffentl. Chem. **10,** 382.
30. Farbenztg. **1912,** Jg. 17, Nr. 1 u. 2; s. a. Nr. 32.
31. Chem. Ztg. **1912,** Nr. 22.
32. Chem. Ztg. **1905,** 807.
33. Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **1905,** 100.
34. Chem. Ztg. **1907,** 1145.
35. Farb. Ztg. Jg. 17, Nr. 32.
36. Mühle, Farbenztg. **1911,** 1098, **1912,** 1821, 17. Jg. 400, 1812, 1873. Herbig, Farbenztg. **1912,** 1643, 1694, 2739; s. a. Artikel „Firnisse u. Lacke".
37. Herzfeld, Z. öffentl. Chem. **1907,** 432.
38. s. z. B. DRP. 240047 Kl. 120.

H. Wolff.

Harzessenz s. Harze B.
Harzester s. Harze A, 8, b.
Harzgeist s. Harze B.
Harzkaseinlack s. Eiweiß 3.
Harzkitte s. Kitte 10.
Harzleim s. Kitte 10.
Harzöle s. Harze B.
Harzölfirnisse s. Firnisse 2.
Harzpech s. Harze B.
Harzseifen s. Desinfektionsmittel 21.
Harzspiritus s. Harze B.
Harztrockner s. Harze A, 8, c.
Harzzink s. Zinkoxyd.
Haselnußholz s. Holz VII, 48.
Hasenhaare s. Textilien A, III, a, 8.
Hausenblase s. Leim.

Häute und Felle. Die Haut: franz.: peau, la; engl.: hide. Das Fell: franz.: petite peau, la; fourrure, la; engl.: skin.

Histologische Beschaffenheit der Haut[1]). Die tierische Haut besteht aus drei nach Struktur und chemischen Eigenschaften deutlich unterschiedenen Schichten und zwar von außen nach innen betrachtet aus Oberhaut (Epidermis), Lederhaut (Corium, Cutis) und Unterhaut (Subcutis). Die Oberhaut besitzt im Verhältnis zur Gesamtdicke der Haut bei den meisten Tieren eine geringe, nur bei Fischen, Schlangen und Kriechtieren eine beträchtliche Stärke. Die Oberhaut setzt sich wiederum aus zwei Schichten, der Hornschicht und der darunter liegenden Schleimschicht zusammen. Die Hornschicht besteht aus flachen, vertrockneten, abgestorbenen, hornartigen Zellen, die während des Wachstums beständig abschuppen; die Schleimschicht besteht aus Zellen, die in dem nach der Lederhaut zu liegenden Teil weich und saftreich sind, gegen die Hornschicht hin allmählich flach werden, absterben und sich so in Zellen der Hornschicht umbilden. Die Lederhaut enthält drei Schichten: die an die Oberhaut angrenzende hyaline (glasartige) Schicht, die intermediäre Lederhaut (pars papillaris) und die eigentliche Lederhaut (pars reticularis). Die hyaline Schicht und die inter-

mediäre Lederhaut bilden zusammen das, was der Gerber als die Narbe oder „der Narben" bezeichnet. Die Lederhaut besteht in der Hauptsache aus einem in der intermediären Lederhaut besonders dichten Gewebe von Hautfasern (Bindegewebsfasern), die wiederum aus einer großen Anzahl feinster Fasern gebildet sind und eine geringe Menge sog. elastischer Fasern enthalten. Die Unterhaut, die die Abgrenzung der Haut gegen das Fleisch bildet, stellt ein mehr lockeres Gewebe von gröberen Faserbündeln dar und ist, wie zum Teil auch die anliegende Schicht der Lederhaut, mit Nerven, Muskelfasern, Blutgefäßen, Talg- und Schweißdrüsen durchsetzt. Sämtliche Gewebeteile der Haut enthalten ferner, ähnlich einem nassen Schwamm, eine große Menge Wasser aufgesogen. Zwischen den Hautfasern der Lederhaut bzw. in dem darin enthaltenen Wasser gelöst findet sich ein Stoff, der als Interzellularsubstanz, Interfibrillarsubstanz (Coriin) bezeichnet wird. Die Oberhaut ist mit hornartigen Gebilden besetzt, die man nach ihrer Beschaffenheit als Haare, Wolle oder Borsten bezeichnet und die in tief bis in die Lederhaut, zum Teil bis in die Unterhaut reichenden Einstülpungen stecken.

Zur Lederherstellung dient, abgesehen von der Zubereitung von Pelzen, Haar- und Wollfellen, nur die vor der Gerbung von der Oberhaut nebst Haaren usw. sowie von der Unterhaut befreite und in besonderer Weise zubereitete Lederhaut, die vom Gerber „Blöße" genannt wird.

Chemische Zusammensetzung der Haut[2]). Die Hornschicht besteht ebenso wie Horn, Wolle, Borsten in der Hauptsache, die Schleimschicht namentlich in dem gegen die Hornschicht liegenden Teil, aus Keratinstoffen. Das Fasergewebe der Lederhaut besteht im wesentlichen aus eiweißartigen Stoffen und zwar die Bindegewebsfasern, die den Hauptteil der Hautsubstanz ausmachen, aus Kollagen (Bindegewebsfasersubstanz, leimgebende Substanz), die elastischen Fasern aus dem vom Kollagen verschiedenen, Elastin genannten Stoff. Die Interzellularsubstanz wird nach verschiedenen Forschungsergebnissen als ein vom Kollagen chemisch verschiedener den Mucinen oder Mucoiden ähnlicher Stoff angesprochen[3]). Von anderer Seite wird angenommen, daß ein Unterschied in chemischem Sinne im wesentlichen Maße nicht vorhanden ist oder nur in physikalischer Hinsicht besteht, indem es sich bei der Interzellularsubstanz um kolloid gelöstes Kollagen handelt[4]). Eine andere Meinung geht dahin, daß die Interzellularsubstanz der Blöße in der Hauptsache erst während der Herstellung letzterer aus dem Kollagen und anderen Bestandteilen der Haut (Mastzellen) gebildet wird[5]).

Außer der im wesentlichen aus eiweißartigen Stoffen bestehenden Hautsubstanz enthält die Lederhaut (Blöße) viel Wasser und geringe Mengen von Mineralstoffen und Fett. Der Wassergehalt und damit auch der Gehalt an Hautsubstanz ist bei den Blößen der verschiedenen Tierarten nach der Stärke und Struktur der Blößen, sowie auch bei verschiedenen Teilen einer Blöße sehr verschieden. Im allgemeinen enthalten die Blößen um so mehr Wasser, je schwächer sie sind und je schwammiger ihr Gefüge ist. Kalbsblöße enthält mehr Wasser als die Rindsblöße, Schafsblöße ist noch wasserreicher als Kalbsblöße. Die schwächeren und schwammigeren Bauchteile einer Blöße sind wasserreicher als die Rückenteile. Auch das bei Herstellung der Blöße angewandte Enthaarungsverfahren (s. u.) ist von Einfluß auf deren Wassergehalt. Bei geäscherter Blöße ist der Wassergehalt höher als bei geschwitzter.

Es können bei Blößen etwa folgende Wassergehalte angenommen werden:

Geschwitzte Rindsblößen	69—72%
Geäscherte Rindsblößen	73—79%
Roßblößen	77—79%
Kalbsblößen	79—83%
Ziegenblößen etwa	82%
Schafsblößen	88%

Der Aschengehalt (auf Hauttrockensubstanz berechnet) ist bei geschwitzten Blößen 0,2—0,6 %, bei geäscherten Blößen höher und zwar 1—2%. Der Fettgehalt der Blößen ist bei den einzelnen Tierarten sehr verschieden und hängt auch von der Ernährung ab. Die Blößen von Rind und Roß enthalten im allgemeinen nur wenig (auf Trockensubstanz berechnet im Mittel bis 0,6 %) Fett, während bei den Blößen von Ziege, Schaf und Schwein der Fettgehalt höher ist und innerhalb weiter Grenzen schwankt (auf Trockensubstanz berechnet von etwa 2—30 %). Ein höherer Fettgehalt als 0,6 % wird ausnahmsweise bei Blößen von Rindern gefunden, die reichlich mit Kraftfuttermitteln ernährt waren.

Die elementare Zusammensetzung der wasser-, asche- und fettfreien Hautsubstanz ist bei den Blößen der für die Gerberei wichtigsten Tiere in der nachfolgenden Zusammenstellung angegeben und wie diese zeigt, annähernd gleich[6]).

	Rind, Kalb, Kips, Roß, Schwein	Ziege (Hirsch, Reh)	Schaf (Hund)	(Katze)
	%	%	%	%
Kohlenstoff	50,2	50,3	50,2	51,1
Wasserstoff	6,4	6,4	6,5	6,5
Stickstoff	17,8	17,4	17,1	17,1
Sauerstoff	25,4	25,7	26,0	25,1
Schwefel	0,2	0,2	0,2	0,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Physikalische Eigenschaften der Haut[7]). Die Hautsubstanz wird als ein Kolloid und zwar die Hautfasersubstanz als ein strukturiertes Gel aufgefaßt. Die Hautfasern zeichnen sich vor anderen Faserarten durch ein außerordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen aus.

Die Blöße besitzt die namentlich in gerberischer Hinsicht sehr wichtige Eigenschaft der Quellungsfähigkeit bei Berührung mit Flüssigkeiten und verhält sich gegenüber Wasser und andern Flüssigkeiten ganz ähnlich wie andere quellbare Körper. Sie schwillt schon in kaltem Wasser in geringem Maße, stärker in verdünnten Lösungen von Säuren und Ätzalkalien an. Die Stärke der Schwellung nimmt mit der Stärke der Säurelösungen zu, bis bei einer für jede Säure bestimmten Stärke (z. B. bei $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure, $\frac{n}{2}$ Essigsäure) ein Höchstmaß der Schwellung erreicht ist. Bei weiterer Steigerung der Stärke der Säurelösungen tritt Abnahme der Schwellung und schließlich Schrumpfung ein, wobei dann die Blöße weniger Wasser enthält, als bei Berührung mit letzterem allein. Die Schwellwirkung der Säuren ist jedoch nicht proportional ihrer Stärke, da einige schwächere Säuren z. B. Milchsäure mehr schwellend wirken, als starke Säuren wie Salzsäure und Schwefelsäure. Die Ätzalkalien verhalten sich hinsichtlich ihrer Schwellwirkung ähnlich wie die starken Säuren. Die Wirkung von neutralen Salzen auf die Quellungserscheinungen hängt sowohl von der Art der Säure als auch der Base des Neutralsalzes ab, wobei jedoch der Einfluß der Säure ein vorherrschender ist. Chloride behindern in starkem Maße, Sulfate nur wenig die Schwellung. Essigsäure, der die gleiche Menge Natriumazetat zugesetzt wird, besitzt nur noch $^1/_{80}$ ihrer Schwellwirkung. Die Schwellung von Schwefelsäure, Ameisensäure und Milchsäure in 0,5 %igen Lösungen wird durch eine 2½ %ige Lösung von milchsaurem Natrium bei allen diesen Säuren, durch eine 2½ %ige Lösung von Dinatriumphosphat nur bei Ameisensäure und Milchsäure völlig verhindert. Eine Verringerung der durch Ätzalkalien hervorgerufenen Schwellung durch neutrale Salze z. B. Kochsalz wurde nicht beobachtet. Pflanzliche Gerbstoffe, basische Chrom- und Eisenoxydverbindungen, sowie andere gerbende Stoffe wirken schrumpfend auf die Haut. Von wesentlichem allgemeinem Einfluß auf die Quellungserscheinungen ist auch die Temperatur. Niedrige Temperaturen begünstigen die Schwellung, höhere Temperaturen behindern die Schwellung oder bewirken, daß sie zurückgeht (die Haut, Blöße „verfällt").

Bei der Quellung der Haut werden die Zwischenräume zwischen den Bindegewebsfasern und Fibrillen vergrößert und erstere mehr oder weniger in feinere Faserelemente zerlegt. Dabei führen nach W. Möller die Bindegewebsfasern und die Fibrillen für sich Drehbewegungen um ihre Längsachse unter entsprechender Verkürzung, bei der Entquellung oder Schrumpfung die entgegengesetzten Bewegungen aus.

Beim Trocknen der Lederhaut bzw. Blöße wird diese mit der Entfernung des Wassers infolge Verklebung der Bindegewebsfasern durch die Zwischenzellsubstanz mehr und mehr hornartig, steif und durchsichtig.

Chemische Eigenschaften der Lederhaut[8]). Die Hautsubstanz besitzt die Fähigkeit, sowohl Säuren wie Alkalien, sodann auch die verschiedenartigen gerbend wirkenden Stoffe (z. B. einerseits die schwach sauren pflanzlichen Gerbstoffe, andererseits basische Chromoxydsalze) zu binden, was zum Teil auf Adsorption, zum Teil darauf zurückgeführt wird, daß das Kollagen sowohl freie Carboxylgruppen wie Amidogruppen enthält und daher amphoter zu reagieren vermag. Es wurde gefunden, daß von den verschiedenen Säuren bei gleicher Stärke der Säurelösungen sehr verschiedene Mengen und zwar am meisten von Schwefelsäure und Oxalsäure, weniger von Salzsäure, Ameisensäure und Milchsäure, am wenigsten von Essigsäure durch die Blöße aufgenommen wird.

Die hornartigen Stoffe der Oberhaut sind in Wasser und Säuren unlöslich und werden durch verdünnte Lösungen von Alkalien und Erdalkalien nur wenig, durch konzentrierte Lösungen von Ätzalkalien stärker, in wesentlich höherem Maße aber durch die Sulfide der Alkalien und Erdalkalien gelöst und zersetzt. Die Schleimschicht wird dagegen schon durch schwächere Lösungen von Alkalien und Erdalkalien sowie von Sulfiden dieser Basen gelöst und zerstört. Dadurch wird der

Zusammenhang zwischen Oberhaut und Lederhaut gelockert.

Das Kollagen der Lederhaut ist in kaltem Wasser unlöslich und wird durch verdünnte Lösungen von Säuren und Alkalien in der Kälte je nach deren Konzentration überhaupt nicht oder nur in geringem Maße bei längerer Einwirkung gelöst und angegriffen. Stärkere Lösungen von Säuren und Alkalien wirken stärker lösend und namentlich bei höherer Konzentration zersetzend auf das Kollagen, indem dieses zunächst in Peptone, dann in einfachere Spaltungsprodukte wie Aminosäuren, Ammoniak zerlegt wird. Das Elastin der elastischen Fasern ist gegenüber der Einwirkung von Säuren und Alkalien wesentlich widerstandsfähiger, als das Kollagen. Die Interzellularsubstanz (Coriin) ist schon in verdünnten Lösungen von Säuren, Alkalien, Erdalkalien und in Salzlösungen von bestimmter Konzentration z. B. 10%iger Kochsalzlösung löslich.

Trypsin zerstört die Haare und die äußere Oberhaut, wirkt aber auf das Kollagen nicht oder doch nur in geringem Maße ein. Dagegen wird das Kollagen durch Pepsin angegriffen.

Beim Kochen mit Wasser und mit verdünnten Lösungen von Alkalien löst sich das Kollagen bzw. die Lederhaut (Blöße) bis auf einen geringen Rückstand auf, wobei infolge Hydrolyse lösliche Hautpeptone entstehen. Die so erhaltene Lösung erstarrt beim Erkalten und bildet eine feste Gallerte, die als Hautleim, Gelatine oder Glutin bezeichnet wird.

Infolge ihres Gehaltes an eiweißartigen Stoffen und ihres hohen Wassergehaltes geht die Haut leicht in Fäulnis über. Die Fäulnisfähigkeit der Haut wird durch Trocknen infolge Entfernung des Wassers, durch Salze, ferner durch die bekannten faulniswidrigen Mittel wie Alkohol, Phenol (Karbolsäure), Sublimat aufgehoben bzw. vermindert, sodann auch durch Einverleibung von Gerbstoffen bzw. durch Überführung der Haut in Leder beseitigt. Die fäulnishemmende Wirkung der Salze ist um so stärker, je konzentrierter die Lösungen der Salze sind und hängt außerdem von der Art des Anions ab, indem Salze schwacher Säuren stärker wirken, als solche von stärkeren Säuren. Stoffe wie Salze, Alkohol usw. wirken mittelbar auch dadurch fäulnishemmend, daß sie der Haut Wasser entziehen. Auch niedrige Temperaturen setzen naturgemäß die Fäulnisfähigkeit der Haut herab, schädigen sie aber, falls das Wasser in der Haut gefriert, indem durch die Eiskristalle das Hautgewebe auseinandergetrieben und die Hautfaser angegriffen und geschwächt wird.

Das Verhalten der Haut bzw. Blöße während der Vorbereitung für die Gerbung. Die frisch vom Tier abgezogenen Häute und Felle können in diesem Zustande wegen ihrer Fäulnisfähigkeit nicht aufbewahrt und verschickt werden, sondern müssen entweder sofort gegerbt werden, wodurch auch die Aufhebung der Fäulnisfähigkeit bezweckt und erreicht wird, oder auf irgendeine andere Weise haltbar gemacht werden, wofür namentlich das Salzen unter Verwendung von denaturiertem Kochsalz, das Trocknen, das Salzen mit nachfolgendem Trocknen, sowie, vorzugsweise bei Blößen, das Pickeln oder Pökeln, wobei Kochsalz in Verbindung mit Säuren, meist Schwefelsäure, benutzt wird, in Anwendung kommen. Die Konservierung durch Salzen muß möglichst bald nach dem Abziehen der Häute und mit einer genügenden Menge Salz erfolgen, da sonst die Fäulniserscheinungen nicht verhindert werden. Das Trocknen der Häute darf nicht bei zu starker Hitze z. B. der unmittelbaren Einwirkung der Tropensonne ausgeführt werden, da anderenfalls die äußeren Schichten der Haut zu schnell austrocknen, so daß die inneren Schichten ihre Feuchtigkeit nicht mehr abgeben können und später in Fäulnis übergehen.

Die vorbereitenden Arbeiten für die Gerbung bestehen im Wässern, Weichen, Enthaaren (Äschern, Schwitzen), Entkälken und Beizen, gegebenenfalls Pickeln und bezwecken die Herstellung der Blöße aus Rohhaut, sowie die Überführung der Blöße in den für die Gerbung geeigneten Zustand[9]). Während dieser vorbereitenden Arbeiten spielen die oben genannten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Rohhaut und Blöße eine wichtige Rolle. Das Wässern, d. i. Waschen mit Wasser zur Entfernung von Blut, Schmutz und Konservierungssalz muß gründlich und unter Verwendung von frischem, möglichst wenig organische Stoffe enthaltendem Wasser erfolgen, da sonst leicht Fäulniserscheinungen an der Haut auftreten. Beim Weichen[10]), wobei trockne harte Häute nach Möglichkeit in den weichen Zustand der frischen Haut übergeführt werden sollen, wird bei sehr harten Häuten vielfach an Stelle von Wasser allein ein mit etwas Alkali oder Schwefelnatrium versetztes Wasser verwendet. Diese quellend wirkenden als „Anschärfungsmittel" bezeichneten Stoffe verstärken die erweichende Wirkung des Wassers auf die Hautsubstanz und ermöglichen dadurch eine Verkürzung der Weichdauer und die Verhütung der bei

dem sonst nötigen längeren Weichen leicht eintretenden Fäulniserscheinungen. Auch ist die lösende Wirkung auf die Haut bzw. der Verlust an Hautsubstanz bei Zuhilfenahme solcher Anschärfungsmittel geringer, als beim Weichen mit Wasser allein. Ungenügend erweichte Häute geben ein hartes und blechiges Leder. Zum Enthaaren[11]) werden die Häute beim „Äschern" in eine Lösung von Ätzkalk (Äscher) gebracht, die gegebenenfalls Zusätze von Anschärfungsmitteln wie Alkali, Schwefelnatrium oder Schwefelarsen erhält, oder beim „Schwitzen" in einen ganz gelinden Fäulniszustand übergeführt. Hierbei wird die Schleimschicht aufgelöst bzw. zersetzt und dadurch der Zusammenhang zwischen Lederhaut und Oberhaut gelockert, so daß sich letztere nebst den Haaren usw. leicht durch Abstoßen entfernen läßt. Gleichzeitig wird die Haut beim Äschern durch die Wirkung des Kalkes und der etwa verwendeten Anschärfungsmittel in einen geschwellten, prallen Zustand übergeführt. Bei längerem Äschern wird auch die Zwischenzellsubstanz der Lederhaut mehr oder weniger herausgelöst und dadurch das Hautgewebe der Lederhaut entsprechend gelockert. Bei zu kräftiger Äscherwirkung werden unter übermäßig starker Hautlockerung auch die Bindegewebsfasern angegriffen. Das unter Verwendung einer solchen Haut hergestellte Leder ist locker und mürbe. Je nach der Art der beim Äschern verwendeten Stoffe bzw. der Stärke und Dauer der Einwirkung dieser Stoffe lassen sich bestimmte Äscherwirkungen erzielen, wie sie bei der Herstellung der verschiedenen Lederarten notwendig sind. Bei Unterledern wird nur solange geäschert, bis gerade Haarlockerung erreicht ist und durch Anwendung einer kürzeren Äscherdauer ein Herauslösen und ein Verlust an Hautsubstanz, wodurch Festigkeit und Gewicht des Leders beeinträchtigt würden, nach Möglichkeit vermieden, während bei den weichen und geschmeidigen Oberledern durch entsprechende Arbeitsweise, insbesondere längere Äscherdauer, nicht nur Haarlockerung, sondern auch die Herauslösung einer gewissen Menge von Zwischenzellsubstanz und dadurch eine entsprechende Lockerung des Hautgewebes erzielt werden soll. Sulfide werden beim Enthaaren, wo es auf die Erhaltung von Haar und Wolle ankommt, nicht mit diesen in Berührung gebracht, sondern auf die Fleischseite aufgetragen, da sie die Keratinstoffe von Haar und Wolle stark angreifen und letztere zerstören. Die Hauptwirkung des Äschers wird von der einen Seite dem Kalk und den Anschärfungsmitteln, von der anderen Seite den im gebrauchten Äscher vorhandenen Bakterien bzw. Absonderungsprodukten dieser oder Enzymen zugeschrieben. Das Schwitzverfahren beruht auf der Wirkung der durch Spaltpilze gebildeten Enzyme und des gleichzeitig entstehenden Ammoniaks. Auch alkalische Tryptaselösung, am besten Pankreastryptase, wirkt haarlockernd bzw. enthaarend. Nach Entfernung der Oberhaut nebst Haaren sowie auch der Unterhaut auf mechanischem Wege hinterbleibt die Blöße, die dann bei geäscherten Häuten dem Entkälken[12]) oder dem Beizen[13]) unterworfen wird. Beim Entkälken, womit man die möglichste Entfernung des in der Haut befindlichen Kalkes bezweckt, wird die Blöße mit sehr verdünnten Lösungen von Säuren behandelt und der Kalk dadurch in lösliche Kalkverbindungen übergeführt, die sich leichter durch Auswaschen entfernen lassen. Gleichzeitig geht die Blöße infolge Aufhebung der alkalischen Wirkung des Kalkes und Bildung von Kalksalzen aus dem geschwellten in den verfallenen Zustand über. Eine zu starke Einwirkung überschüssiger Säure, namentlich der stärkeren Mineralsäuren, muß jedoch hierbei vermieden werden, da sonst die Hautfaser angegriffen und das erzeugte Leder brüchig wird. Bei dem bei der Herstellung bestimmter Lederarten ausgeführten Beizen der Blößen werden diese mit lauwarmen Aufgüssen von Hunde- oder Taubenkot (Kotbeizen) oder von Kleie (Kleienbeize) behandelt oder in Lösungen künstlicher Beizen gebracht. Hierbei wird nicht nur der Kalk der geäscherten Blößen entfernt, sondern es wirken auch die in der Beizflüssigkeit enthaltenen Bakterien und Absonderungsprodukte letzterer sowie Enzyme verfallen machend und bis zu einem gewissen Grade verflüssigend auf die Hautsubstanz derart, daß sich die unter der Bezeichnung „Schmutz" zusammengefaßten Verbindungen des Kalkes mit Zersetzungsprodukten der Haut und dem Fett, Reste von Haarwurzeln und Epidermis leicht durch mechanische Bearbeitung entfernen lassen, das Hautgewebe aufgelockert wird, und das Leder einen besonderen Grad von Weichheit und Dehnbarkeit (Zügigkeit) erlangt. Eine der Kotbeize entsprechende Wirkung wird auch durch gewisse künstliche Beizen unter anderem durch tryptische Enzyme, besonders Pankreastryptase (DRP 268873) erzielt. Vor oder im Beginn der Gerbung wird die Blöße dann in schwach saure pflanzliche Gerbbrühen, die infolge Gärung organische Säuren enthalten, oder in sehr verdünnte Lösungen künstlicher Säuren gebracht und da durch wieder je nach

der zu erzielenden Lederart mehr oder weniger geschwellt[14]). In diesem Zustande wird infolge Erweiterung der Zwischenräume im Fasergewebe und Vergrößerung der Fläche des letzteren durch teilweise Zerteilung der Bindegewebsfasern dem Gerbstoff das Eindringen in die Haut erleichtert und mehr Gerbstoff aufgenommen als ohne diese Behandlung. Von der Gegenwart und dem Gehalt der Schwellflüssigkeiten an Säure hängt insofern die Beschaffenheit des mit pflanzlichen Gerbstoffen erzielten Leders in hohem Maße ab, als bei Gegenwart von viel Säure in den Gerbbrühen und bei stärkerer Schwellung der Blöße ein festes und steifes Leder (wie Unterleder) und bei Vorhandensein von wenig Säure und geringer Schwellung ein mehr weiches und geschmeidiges Leder (wie Oberleder) erhalten wird. Für gewisse Zwecke wird als Vorbereitung für die Gerbung das Pickeln[15]) der Blöße mit Kochsalz und Säure angewendet, wobei die Blöße unter Vermeidung einer wesentlichen Schwellung infolge der Anwesenheit von Kochsalz ebenfalls eine Beschaffenheit erhalten soll, daß sie die Gerbstoffe leichter aufnimmt.

Während der Verarbeitung der Haut zu Leder, insbesondere aber bei den Arbeiten vor der Gerbung, sind, wie bereits beim Enthaaren und Beizen bemerkt, in den gebrauchten Flüssigkeiten Bakterien bzw. deren Absonderungsprodukte oder Enzyme wirksam und zwar die einen in schädlicher Weise z. B. durch zersetzende Wirkung auf die Haut (Fäulniserscheinungen), die anderen in einem für die Haut und deren Vorbereitung für die Gerbung günstigen Sinne.[16])

Über die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Haut bzw. Blöße lagen bisher nähere Angaben nicht vor; doch ist bekannt, daß die Haut eine beträchtliche Elastizität und Festigkeit besitzt. Als Zerreißfestigkeit wurde für die trockene Rohhaut gewöhnlich bis zu 1000 kg, von Nicolardat bei einer Büffelhaut sogar 1900 kg auf 1 qcm gefunden[17]). Durch eine Anzahl der später zu erwähnenden Hautfehler wird jedoch die Festigkeit der Haut mehr oder weniger stark beeinträchtigt.

Die Rohhäute, ihre Handelsformen und Eigenschaften[18]). Die tierische Haut dient in der Hauptsache zur Herstellung von Leder und zur Bereitung von Haarfellen und Pelzen. Von den Häuten werden die der größeren Tiere, sowie der Kriechtiere gewöhnlich als „Haut", die der sonstigen kleineren Tiere als „Felle" bezeichnet. Die Seite der Haut, an der die Haare sitzen, wird Haarseite, die andere Fleischseite oder Aasseite genannt. Die frisch vom Tier abgezogenen Häute werden Grünhäute, gesalzene Häute grün gesalzene Häute, gesalzene und gleichzeitig getrocknete Häute trocken gesalzene Häute und getrocknete Häute trockne Häute oder Trockenhäute genannt.

In der Gerberei werden vorzugsweise die Häute von Rindern, Büffeln, Pferden und Schweinen, Schafen und Ziegen, seltener die Häute bzw. Felle von Hirschen, Rehen, Gemsen, Renntieren, Eseln, Zebras, Hunden, Katzen, Beuteltieren, Elefanten, Rhinozerossen, Seehunden, Walrossen, Krokodilen, Alligatoren, Schlangen, Fröschen verwendet. In der Pelzgerberei werden die Felle der verschiedenen Pelztiere unter Erhaltung der Haare bzw. Wolle verarbeitet.

Die praktische Verwendbarkeit und der Wert der Rohhäute für die Gerberei hängen von deren innerer und äußerer Beschaffenheit ab, wobei eine ganze Anzahl von Umständen in Betracht kommen. Zunächst sind Rasse, Alter, Geschlechtstätigkeit, Ernährung, Pflege, Wohlbefinden der Tiere von großem Einfluß auf die Güte der Häute und Felle. Häute von großen männlichen Tieren geben im allgemeinen ein besseres Leder, als Häute von alten, weiblichen Tieren. Felle von Tieren, die schon Heu oder Gras gefressen haben, geben ein weniger gutes Leder, als solche, die lediglich mit Milch ernährt worden sind. Jede Ernährung, die möglichst starke Fleisch- und Fettbildung bezweckt, schlechte Ernährung, Mangel an Bewegung, übermäßige Anstrengung bei der Arbeit und schlechte Pflege üben einen ungünstigen Einfluß auf die Häute aus. Häute von gefallenen Tieren sind für die Lederherstellung weniger gut geeignet, als die geschlachteter oder erjagter gesunder Tiere. Auch die einzelnen Teile einer Haut haben sehr verschiedene Beschaffenheit. Der in der Mitte der Haut liegende Teil und zwar vom Schwanz bis zum Anfange des Nackens und seitwärts bis über die Mitte des Bauches hinab wird als Kern oder Croupon und bei diesem der nach dem Schweif zu liegende Teil Schild, der nach dem Nacken zu liegende Rücken genannt. Der Kern stellt den kräftigsten, kernigsten für die Lederherstellung besten Teil der Haut dar. Der beim Herausschneiden des Kernes verbleibende Teil der Haut wird Abfall genannt. Ferner kommt als Kennzeichen der Güte der Haut die „Stellung" in Betracht, worunter man das Verhältnis zwischen Fläche und Dicke der Haut versteht. Eine voll und gut gestellte Haut weist in allen ihren Teilen eine ihrer Ausdehnung entsprechende und möglichst

gleichmäßige Stärke auf, während bei einer schlechten oder abfälligen Stellung die Dicke unregelmäßig ist und besonders gegen die Seitenteile zu bedeutend abnimmt.

Die Haut des männlichen Rindes hat meist ein höheres Gewicht und eine größere Stärke, als die des weiblichen. Dagegen ist bei letzterer das Fasergewebe feiner und elastischer, auch Schnitt und Narbenbildung feiner als bei der ersteren. Die Haut des Ochsen hat nach Stellung und Gefüge stets eine bessere Beschaffenheit als die des Bullen. Bei Bullenhauten ist der Rücken in größerer Ausdehnung dünn, während Kopf, Hals und Seitenteile eine übermäßige Dicke und ein loses schwammiges Gefüge haben. Auch in der Beschaffenheit des Narbens treten bei den verschiedenen Hautsorten Unterschiede auf, die besonders in der verschiedenen Anordnung der Schweißkanäle, sowie der nach dem Entfernen der Haare zurückgebliebenen Poren bestehen.

Bei der Rindshaut, die von den für die Lederherstellung verwendeten Häutearten die wichtigste ist (s. a. Abb. bei „Leder“), unterscheidet man die Zahmhaut, die von den europäischen als Haustier geschlachteten Rindern stammt und die Wildhaut, die namentlich von den in Südamerika, Indien, Ostasien und Afrika lebenden Rindern stammt. Bei den Zahmhäuten und Wildhäuten unterscheidet man ferner Ochsen-, Bullen-, Stier-, Kuh-, Kalbinnenhäute und Kalbfelle. Ochsen- und Bullen- oder Stierhäute stammen von männlichen Tieren und zwar erstere von geschnittenen, letztere von nicht geschnittenen Tieren ab. In Süddeutschland werden die Bullen auch Farren, in Norddeutschland zuweilen auch Färsen oder Starken genannt. Altschneider oder Schnittochsen sind männliche Rinder, die erst in späterem Alter geschnitten worden sind. Kuh- und Kalbinnenhäute sind Häute von weiblichen Tieren und zwar erstere von solchen, die bereits gekalbt haben und letztere von solchen, die etwa über 1 Jahr alt sind. Die Häute des jungen Rindes werden von der Geburt bis zum Beginn der Selbsternahrung Kalbfelle, von da an bis zum Alter von 1 Jahr Pittlinge oder Pinken, zuweilen auch Strohfresser, Grasfresser oder Kurzfresser genannt. Die von Mastkälbern stammenden Felle nennt man Mastkalbfelle.

Die Zahmhäute vom Rinde kommen meist gesalzen, Kalbfelle auch getrocknet, Schaf- und Ziegenfelle meist getrocknet in den Handel.

Die Gewichte der grünen Kalbfelle schwanken je nach Alter und Rasse der Tiere zwischen 2—7 kg, die der trocknen Kalbfelle zwischen 0,8—2,5 kg. Die grünen Mastkalbfelle haben ein Gewicht bis zu 15 kg. Das Gewicht der grünen Zahmhäute vom Rind schwankt innerhalb der Grenzen 15—50 kg und geht in Ausnahmefällen bis zu 80 kg, zuweilen bis zu 100 kg hinauf.

Von den zu uns eingeführten Wildhäuten[19]) kommt der größte Teil aus Südamerika und Ostasien. Die Wildhäute aus Südamerika stammen hauptsächlich aus den La Plata-Staaten und dem südlichen Teil von Brasilien. Bei den in den La Plata-Staaten erzeugten Häuten unterscheidet man Mataderos, Saladeros und Campos. Die Mataderos sind Häute der in den großstädtischen Schlachthäusern geschlachteten Tiere und kommen meist gesalzen, zuweilen auch getrocknet in den Handel. Die Saladeros stammen aus den großen Fleischextrakt- und Fleischkonservenfabriken der betreffenden Länder und sind stets gesalzen. Die Campos rühren von den für den Bedarf der Landbevölkerung geschlachteten Tieren her und kommen stets in getrocknetem Zustande in den Handel. Die Campos sind im allgemeinen geringwertiger und weniger geschätzt, als die beiden anderen Sorten, weil sie infolge weniger sorgfältiger Trocknung meist durch Fäulnis beschädigt sind. Das Gewicht der Wildhäute aus obigen Ländern schwankt bei den gesalzenen Häuten zwischen 15—40 kg und bei den trocknen Häuten zwischen 8—20 kg. Unter den asiatischen Wildhäuten haben die vorzugsweise aus den englischen Besitzungen in Indien über London nach Europa ausgeführten Kipshäute (Kipse)[20]), die von dem kleinen mit einem Rückenhöcker versehenen indischen Rind, dem Zebu oder Buckelochsen (Bos indicus oder Bos Zebu) abstammen, die größte Bedeutung. Die Kipshäute werden in den großen Schlachthäusern oder vom Lande den von den Abladefirmen in Ostindien errichteten Häutesammelstellen zugeführt und dort konserviert. Die Häute aus den Schlachthäusern, die Kommissariatshäute heißen, sind meist von einwandfreier Beschaffenheit, während die anderen, die meist Bazar oder Bazarhäute genannt werden, viel zu wünschen übrig lassen. Bei den Kipshäuten unterscheidet man trockene oder Arsenikkipse, die getrocknet sind und zur besseren Konservierung noch mit einer Arseniklösung behandelt sein sollen, belegte Kipse, die vor dem Trocknen auf der Fleischseite angeblich zur besseren Haltbarmachung mit einem mehr oder weniger starken aus Natron-, Kalk-, Tonerdeverbindungen und Sand bestehenden Belag

(Strich) versehen sind, der aber wohl in der Hauptsache die Verdeckung von Hautfehlern und eine Gewichtserhöhung der Haut bezweckt, und trocken gesalzene Kipse, die gesalzen und dann getrocknet sind. Die Gewichte der Arsenikkipse bewegen sich etwa zwischen 2—5,5 kg und die der belegten Kipse zwischen 3—6 kg. Alle Kipssorten werden mit Bezeichnungen in Form von Abkürzungen versehen, die auf die Abladefirma, Herkunft, Schlachtung, das Gewicht, Sortiment usw. hinweisen. Große Mengen von Wildhäuten kommen auch aus den holländischen Besitzungen in Indien, sowie aus China und Japan, ferner aus verschiedenen Gegenden, namentlich aus dem Süden und Westen von Afrika (z. B. Kap-, Sansibar-, Mombassa-, Sierra Leone-Häute). Eine Wildhautart, die äußerlich der Rindshaut ähnlich sieht, dieser aber an Güte nicht gleichkommt, ist die Büffelhaut, die in getrocknetem Zustande in großer Menge aus Ostindien und Holländisch Indien zu uns kommt. Die Büffelhäute aus Ostindien kommen mit Arsenik behandelt als Arsenikbüffel oder mit Kalkbelag versehen als belegte Büffel, die aus Holländisch-Hinterindien stets ohne Kalkbelag in den Handel. Von ersteren sind die Northwestern bevorzugt, von letzteren die Batavia-, Samarang-, Soerabayasorten gegenüber den Singapore-, Panang- usw. Sorten am meisten geschätzt. Gewisse besonders sorgfältig behandelte Sorten von trocknen Büffelhäuten, die sehr durchscheinend sind, bezeichnet man als Transpartentbüffel. Das Durchschnittsgewicht der Büffelhäute ist 8—9 kg, jedoch kommen auch wesentlich leichtere und solche bis zu 20 kg und mehr vor. Die Büffelhäute tragen meist Ursprungszeichen in Form von Buchstaben oder Sternen, Kreisen, Dreiecken. Als Seronen bezeichnet man Teile von Rindshäuten, die als Umhüllung der aus Amerika eingeführten Tabak- und Erzballen gedient haben.

Roß-, Esel- und Maultierhäute besitzen eine geringere Dicke, als Rindshäute. Die Roßhäute kommen in gesalzenem und in getrocknetem Zustande in den Handel. Die Häute von einheimischen Pferden (Zahm-Roßhäute) sind, da sie meist von alten abgetriebenen Tieren herrühren, im allgemeinen geringerwertiger als die der in den südamerikanischen Steppen lebenden Pferde. Kennzeichnend für die Roßhaut wie für die Haut des Esels, Maultiers, Zebras wie überhaupt der pferdeartigen Tiere sind zwei auf der Fleischseite der Häute am hinteren Rückenteil aufliegende über den ganzen Afterteil reichende, oft miteinander zusammenhängende Schichten von kautschukähnlicher Beschaffenheit, die der Gerber als „Spiegel" bezeichnet.

Schaffelle, die, wenn sie von jungen Tieren stammen, Lammfelle genannt werden, stammen namentlich aus Ostindien, Kleinasien, Griechenland, den Balkanländern, Italien, Spanien, Nordafrika und Australien und kommen meist in getrocknetem Zustand in den Handel. Die von jungen Tieren stammenden Lammfelle sind mehr geschätzt, als die Felle älterer Tiere. Die Güte der Felle ist bei den verschiedenen Schafrassen sehr verschieden und zwar gilt im allgemeinen die Regel, daß unter der Voraussetzung gleich guter Ernährung Rassen, die eine schlechte Wolle geben, bessere Felle liefern, als solche mit einer guten Wolle.

Die Ziegenfelle kommen, meist in getrocknetem Zustande, vorzugsweise aus den europäischen Gebirgsländern, ferner aus Afrika, Mittelamerika und in allergrößter Menge aus Ostindien. Die Güte der Felle hängt wesentlich vom Alter und Ursprungslande ab. Die von ganz jungen Tieren stammenden Felle, die man als Zickel- oder Saugziegenfelle bezeichnet, haben den höchsten Wert.

Fehler der Haut[21]). An den Rohhäuten können mannigfache fehlerhafte Erscheinungen auftreten, die beim Einkauf und bei der Auswahl für die Lederherstellung berücksichtigt werden müssen. Bei einer Gruppe dieser Fehler handelt es sich um Veränderungen, die an der Haut des lebenden Tieres vorhanden sind und durch Veränderungen der Haut durch krankhafte Erscheinungen (Geschwüre, Pockennarben, Warzen), durch Insektenstiche und deren Narben, durch die Engerlinge genannten Larven der Dasselfliege (Hypoderma bovis), durch Dornen-, Stacheldraht-, Wald- und Hornrisse, die sich das Vieh auf der Weide zuzieht, durch Peitschenhiebe, Antreibestachel, durch absichtliche Beschädigung zur Kennzeichnung des lebenden Viehes z. B. Brandmarken hervorgerufen werden. Die Engerlinge erzeugen an der Haut der Tiere die sog. Dasselbeulen. Die Häute zeigen, falls die Dasselbeulen vor dem Abziehen noch nicht verheilt waren, offene Löcher (offene Engerlinge), die, falls sie in größerer Anzahl vorhanden sind, die Haut für die Lederherstellung unbrauchbar machen. Verheilte Dasselbeulen hinterlassen an der Haut hornartige Stellen (geschlossene Engerlinge), die die Verwendbarkeit und den Wert des Leders auch wesentlich beeinträchtigen. Die Vermehrung der Dasselfliegen und der dadurch hervorgerufene Schaden wird durch Ausdrücken der reifen Larven oder durch

Anstechen weniger entwickelter Larven sowie durch verschiedene andere Mittel bekampft. Eine zweite Gruppe von Hautfehlern bilden die Beschädigungen durch Fleischerschnitte, Handlöcher, den Schächtschnitt, durch unrichtiges Aufschlitzen der Haut vor dem Abziehen, durch unnötiges Beschmutzen der Haut mit Blut, durch Fäulniserscheinungen infolge von unsachgemäßen oder zu spätem Haltbarmachen. Bei unsachgemäßem Trocknen, z. B. bei den in den Tropen unter der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen getrockneten Häuten findet sich der Fehler, daß die Häute während des Trocknens Fäulniserscheinungen(„Sommerblasen") zeigen und sich für die Gerbung nicht genügend aufweichen lassen und daher ein minderwertiges Leder ergeben, eine Erscheinung, die man als „Sommerbrand" bezeichnet. Zu den Hautfehlern gehören auch die Schäden, die gewöhnlich als „Salzflecken" bezeichnet werden und verschiedene Ursachen haben, so namentlich Fäulnis- und Zersetzungserscheinungen der Hautsubstanz bzw. des in der Haut zurückgebliebenen Blutes infolge von zu spatem oder ungenügendem Salzen, Verunreinigungen des Häutesalzes z. B. mit Eisen oder Gips, namentlich aber Verwendung eines für Häutesalz ungeeigneten Vergällungsmittels (z. B. Tonerdeverbindungen, Bolus).

Die Fehler, die in Veränderungen im Gefüge und in Beschädigungen bestehen, vermindern mehr oder weniger die Festigkeit und damit die Brauchbarkeit der Haut und des daraus hergestellten Leders. Ferner wird Gerbstoff und Farbstoff an den im Gefüge und durch Fäulniserscheinungen veränderten Stellen schlechter bzw. in anderer Weise aufgenommen, wie an den gesunden Stellen der Haut, was eine ungleichmäßige Gerbung und Fleckenbildung zur Folge hat, die ebenso wie die mit Salzflecken häufig verbundenen Verfärbungen der Haut das äußere Ansehen des Leders beeinträchtigen und derartige Häute, namentlich für die Herstellung farbiger Leder, unbrauchbar machen. Die auf der Narbenseite durch Fäulnis angegriffenen Häute bzw. Blößen ergeben ein Leder mit „mattem Narben".

Von den Rohhäuten sind besonders die Trockenhäute, die aus überseeischen Ländern stammen, in denen Viehseuchengesetze nicht bestehen oder doch nicht streng gehandhabt werden, mit Krankheitskeimen, namentlich Milzbrandkeimen behaftet, die durch Übertragung auf Menschen und Tiere den gefährlichen Milzbrand hervorrufen. Es ist deshalb die Desinfektion der Krankheitskeime enthaltenden Häute vor deren Verarbeitung notwendig. Hierfür sind eine Anzahl von Verfahren vorgeschlagen worden, die namentlich die Abtötung der Milzbrandkeime bezwecken.[22]).

Zu den Fehlern, die den Kaufwert der Häute beeinträchtigen, ist auch übermäßig starker Belag bei den ausländischen trocknen Häuten (Kipsen, Büffelhäuten) zu rechnen, der eine künstliche Gewichtserhöhung und die Verdeckung von Hautfehlern bezweckt.

Materialprüfung. Es gibt eine Anzahl äußerer Kennzeichen, an denen bei den rohen Häuten und Fellen an der Stellung, Behaarung, den von den Geschlechtsteilen herrührenden Hautanhängseln usw. und nach der Enthaarung an der Beschaffenheit des Narbens, insbesondere der Anordnung der Schweißkanäle und der an der Stelle der Haare zurückgebliebenen Poren Geschlecht, Alter und auch Art des Tieres, von dem Haut bzw. Fell stammten, mit mehr oder weniger großer Sicherheit erkannt werden können[23]). Wesentlich für die Beurteilung der Häute ist die Art der Schlachtung, worunter man die Beschaffenheit der Rohhaut in Beziehung auf das Vorhandensein zur Lederbildung ungeeigneter Teile wie Hörner, Knochen, Klauen, Kot, Schmutz und dergl. versteht. Man spricht von schlechter oder guter Schlachtung, je nachdem mehr oder weniger von diesen Bestandteilen vorhanden ist.

Die Ermittlung des Gewichtes der Blöße[24]) in dem zum Gerben fertigen Zustande (Weißgewicht, Blößengewicht) ist zur Überwachung des Einkaufs und des Betriebes sehr wichtig und wird auf Grund praktischer Versuche ausgeführt. Diese Bestimmung ermöglicht bei der Verarbeitung von grüngesalzenen Häuten, die nach dem vom Käufer nicht mehr festzustellenden Gewicht der ungezalzenen Rohhäute (Grünhäute) gehandelt werden, eine Nachprüfung, indem bei richtiger Angabe des Grüngewichtes aus einem bestimmten Grüngewicht ein annähernd gleiches Blößengewicht erhalten werden muß. Die Zahl, die angibt, wieviel Teile Blöße aus 100 Teilen Grünhaut erhalten werden, bezeichnet man als Blößenergebnis oder Blößenrendement. Diese Zahl gibt Aufschluß darüber, wie der Gerber hinsichtlich der Schlachtung bedient worden ist. Als Mittel- und Grenzwerte kann man die unten angeführten Zahlen annehmen, wobei als Voraussetzung gilt, daß die Bestimmung des Weißgewichtes erfolgt ist, nachdem die Blöße ½ Tag im Wasser gelegen und dann zum Abtropfen 2 Stunden über dem Bock gehangen hat.

	Blößenergebnis Mittel	Blößenergebnis Grenzen
Grüne Rindshäute mit Horn und Schweif und gesalzene Rindshäute, denen das Grüngewicht zugrunde gelegt ist:		
Geschwitzte Blößen, geringe Schlachtung	69%	60—78%
Geschwitzte Blößen, gute Schlachtung	74%	
Geäscherte Blößen, geringe Schlachtung	78%	68—88%
Geäscherte Blößen, gute Schlachtung	84%	
Gesalzene Wildhäute (in Packen), sogenannte grün gesalzene Häute (ohne Horn und Schweif):		
Geschwitzte Blößen	98%	85—115%
Geäscherte Blößen	110%	96—130%
Trockne Rindshäute, starke Wildhäute (auch Seronen):		
Geschwitzte Blößen, geringe Schlachtung	175%	170—210%
Geschwitzte Blößen, gute Schlachtung	190%	
Geäscherte Blößen, geringe Schlachtung	200%	190—235%
Geäscherte Blößen, gute Schlachtung	215%	
Für trocken gesalzene Wildhäute können die Mittel der Zahlen aus gesalzenen Wildhäuten und trocknen Rindshäuten genommen werden. Bei den folgenden Rohhautsorten handelt es sich stets um geäscherte Blößen:		
Arsenikkipse	220%	195—235%
Kleine trockne Wildhäute	200%	180—220%
Belegte Kipse	160%	140—180%
Trockne Kalbfelle, ohne Entfernung der Köpfe	195%	180—210%
Trockne Kalbfelle, mit Entfernung der Köpfe	165%	150—180%
Roßhäute, grün	70%	60—80%
Roßhäute, trocken	195%	180—210%

Von nicht geringerer Wichtigkeit, wenn auch im praktischen Gerbereibetrieb weniger durchgeführt, ist die mikroskopische chemische und physikalische Prüfung der Haut und Blöße[25]), die mancherlei Aufschlüsse über die äußere und innere Beschaffenheit der Haut und der Veränderungen im Gefüge der Haut während der vorbereitenden Arbeiten liefert. Die chemische Untersuchung gestattet z. B. die Feststellung von Beschwerungsmitteln der Rohhaut durch Ermittlung der Asche und der Aschenbestandteile. Die Prüfung eines Hautschnittes mit geeigneten Reagentien ergibt, ob die Haut bzw. Blöße noch freien Kalk oder freie Säure enthält. Die Bestimmung des Kalkes in der Blöße nach dem Entkälken zeigt, ob die Entkälkung in genügender Weise erfolgt ist. Durch Bestimmung des Stickstoffs und der Zersetzungsprodukte der Haut in den zur Behandlung der Haut und Blöße während der vorbereitenden Arbeiten sich ergebenden gebrauchten Flüssigkeiten lassen sich mittelbar Anhaltspunkte gewinnen, in welchem Maße die Haut bzw. Hautfaser angegriffen wurde und Verluste an Hautsubstanz erlitten hat. Diese Untersuchungen gestatten ebenso wie das von Wood, Law und Sand angegebene Verfahren zur Untersuchung der physikalischen Beschaffenheit (Schwellung, Entschwellung) der Haut bzw. Blöße Rückschlüsse in der Hinsicht, ob die Veränderungen letzterer während der vorbereitenden Arbeiten normaler Natur sind bzw. ob diese gleichartig und sachgemäß durchgeführt wurden.

Über Handel und Handelsgebräuche bei Häuten und Fellen s. [26]).

Verwendung der Häute und Felle für die Lederherstellung[27]). Da die gerberische Verwendungsfähigkeit der Häute im allgemeinen und für einen bestimmten Zweck bzw. für eine bestimmte Lederart, von deren Beschaffenheit abhängt, so muß bei der Auswahl der Häute auf diesen Umstand Rücksicht genommen werden. Häute, die mit Fehlern behaftet sind, die für die betreffende Lederart in Betracht kommen, müssen ausgeschieden werden. So können z. B. für Narbenleder d. h. Leder, das auf der Narbenseite zugerichtet bzw. dessen Narbenseite nach außen verwendet wird, naturgemäß Häute mit Beschädigungen z. B. Faulstellen oder Schnitten auf der Narbenseite nicht verwendet werden. Da ferner die Gerbung sich bis zu einem gewissen Grade nach der Natur der Häute richtet, so müssen Häute und Hautteile von möglichst gleichartiger Beschaffenheit zusammen gegerbt werden. Vielfach werden die Abfallteile von dem Kernteil der Haut getrennt zur Herstellung verschiedenartiger Ledersorten gegerbt. Häute, die von ungleichmäßiger Stärke bzw. teilweise oder im ganzen für einen bestimmten Zweck zu dick sind, werden an den betreffenden Stellen dünner gemacht oder

mit besonderen Maschinen der Fläche nach in zwei Teile gespalten, von denen der Teil mit dem Narben Narbenspalt, der andere weniger wertvolle Fleischspalt oder kurz Spalt genannt wird.

Mit Beziehung auf den hauptsächlichsten gerberischen Verwendungszweck der wichtigsten Arten von Häuten und Fellen sei kurz folgendes bemerkt: Gut gestellte, starke, schwere in- oder ausländische Rindshäute werden für Sohlleder, Rindshäute von mittlerem Gewicht und guter Stellung für Vacheleder, einwandfreie leichte Kuhhäute, Kipse und Kalbfelle für Oberleder, gut gestellte, gleichmäßige Kuh- und Ochsenhäute für Geschirr- und Blankleder, Ochsenhäute besonders auch für Maschinenriemenleder, dünnere Rindshäute für Vachettenleder (Verdeckleder), Spalte dicker Rindshäute: der Narbenspalt für feines Oberleder, Verdeck-, Koffer-, Täschnerleder, der Fleischspalt für Oberleder (Wichsleder), Büffelhäute für Sohl- und Brandsohlleder, Roßhäute: der Schild (Spiegel) für Schuhoberleder, die übrigen Teile für Schuhoberleder und Verdeckleder, Fohlenfelle meist für kräftiges Glacéleder (Handschuhleder), Schaf- und Lammfelle für Handschuh-, Schuh-, Futter- und Täschnerleder, Ziegenfelle für Schuh-, Handschuh-, Buchbinderleder, Zickelfelle für feinstes glacégares Handschuhleder verwendet.

Von den seltener gerberisch verwerteten Häute- und Fellarten dienen die Felle von Hirschen, Rehen, Gemsen, Renntieren meist zur Herstellung von Sämischleder für Handschuhe, Kleidungsstücke, Bandagen; Nilpferd- und Walroßhäute für die Herstellung von lohgarem und chromgarem Leder zu Polierscheiben für Stahlwaren; Seehundfelle, Schlangen-, Alligator- und Froschhäute vorzugsweise zur Herstellung von Leder für Täschnerarbeiten.

S. ferner über die gerberische Verwertung von Kaninchenfellen[28]), Hasenfellen[29]), Fuchsfellen[30]), Hundsfellen[31]), Schweinshäuten[32]), Känguruhfellen[33]), Rhinozeroshäuten[34]), Seehundfellen[35]), Fischhaut[36]), Froschhaut[37]), Reptilienhäuten[38]), versch. Haar- und Wollfellen[39]).

Andere Verwendungsweisen der Häute. Die tierische Haut dient auch zur Herstellung von Transparent-[40]), Pergament-[41]) und Trommelleder[42]), bei denen es sich aber nicht um eigentliches Leder, sondern im wesentlichen um getrocknete, während des Trocknens und nachher mit gewissen Stoffen imprägnierte Blöße handelt. Dagegen ist das sog. Rohhaut-(rawhide)leder nicht ungegerbte, sondern in verschiedener Weise, meist mit Alaun, gegerbte und mit Fett imprägnierte Haut[43]). Ferner werden aus Rohhaut und Blöße bzw. aus den durch Übereinanderschichten und Zusammenpressen von Blöße unter hohem Druck erhaltenen Massen verschiedene Erzeugnisse für mechanisch-technische Zwecke wie Webevögel, Zahnräder, aus verschiedenen umgegerbten Häuten, z. B. aus Rhinozeroshaut Stoß und Schall mildernde Platten für Hämmer, Stempel, sowie Peitschenstiele, Stöcke, Knöpfe usw. hergestellt[44]). Tierische entsprechend zubereitete Haut dient ferner zum Überziehen künstlicher Glieder, sowie gewisser chirurgischer Instrumente. Nach DRP Nr. 197 106 sollen plastische Massen, nach DRP Nr. 244 566 und 256 406 gehärtete und wasserdichte Häute für verschiedene Zwecke, nach DRP Nr. 92 362 Ersatzstoffe für Horn, Zelluloid usw., nach DRP Nr. 292 623 ein kautschukartiges Produkt, nach einem anderen Verfahren ein Ersatz für Lithographenstein, nach DRP 282 792 ein keimfreies Klebpflaster aus tierischer Haut bzw. Blöße gewonnen werden. Während der Vorbereitung der Haut zur Gerbung ergeben sich nach dem Äschern Hautabfälle, das sog. Leimleder[45]), das zur Herstellung von Leim und Gelatine und zur Bereitung eines guten Viehfutters[46]) verwendet wird. Abfälle von Häuten, die zur Konservierung oder Desinfektion mit Formaldehyd, Arsenik, Sublimat oder beim Äschern mit Schwefelarsen behandelt wurden, dürfen natürlich wegen der Giftigkeit der genannten Stoffe für die Herstellung von Speisegelatine und als Futtermittel nicht benützt werden. Abfälle von Häuten, die mit Formaldehyd vorbehandelt sind, sind auch aus dem Grunde für die Herstellung von Leim und Gelatine unbrauchbar, weil die Hautsubstanz durch diese Behandlung derart verändert wird, daß solches Leimleder sich nicht mehr zu Leim verkochen läßt[47]). Von anderen Abfallteilen der Rohhaut kommen besonders Wolle, Haare und Borsten, Hörner, Hufe und Klauen für verschiedenartige Verwendungszwecke in Betracht. Die Wolle und die Haare dienen zur Herstellung von Filzen, Geweben und Polstereinlagen. Borsten werden zur Verfertigung von Bürsten und Pinseln benutzt. Geeignete Teile der Hörner dienen zur Herstellung von Horn für die verschiedenartigen Hornwaren[48]). Klauen und Hufe bilden das Ausgangsmaterial für das wertvolle Klauenöl. Die Abfälle von der Verarbeitung der Hörner geben ein gutes Düngemittel.

Ein für die Lederherstellung vollwertiger und ebenso vielseitig verwertbarer Ersatz der tierischen Haut durch andere Roh-

stoffe ist nicht vorhanden. Die Herstellung von lederähnlichen Erzeugnissen ohne Verwendung der tierischen Haut ist Gegenstand zahlreicher meist patentierter Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und Ersatzstoffen für Leder, wobei namentlich Massen aus Lederabfällen und anderen Stoffen, Gewebe oder Vließe aus tierischen oder pflanzlichen Fasern, auch Papier, als Grundlage dienen[49]). Ferner findet zur Herstellung von lederähnlichen oder anderen Erzeugnissen (z. B. Stoff für Ballonhüllen) Darmhaut bzw. Darmoberhaut (DRP Nr. 116 747, 156 830, 163 188, 202 074, 203 585) oder gegerbte oder in anderer Weise behandelte Haut aus Mikroorganismen (DRP Nr. 256 407, 256 408, 262 022, 287 926, 290 985) Verwendung.

Erzeugung von Häuten und Fellen. Über die Welterzeugung liegen keine Angaben vor. Das inländische Gefälle betrug in dz in auf 1000 abgerundeten Zahlen[50]):

(1.)	1909	1911	1913
Rindshäute	1 496 000	1 353 000	1 290 000
Roßhäute	36 000	36 000	38 000
Kalbfelle	210 000	177 000	167 000
Schaf- und Lammfelle	36 000	33 000	31 000
Ziegen- und Zickelfelle	11 000	11 000	11 000
Gesamtgefälle des Inlandes	1 789 000	1 610 000	1 537 000

Die Ein- und Ausfuhr von Rohhäuten und -fellen betrug in dz in auf 1000 abgerundeten Zahlen[51]):

(2.) Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhrüberschuß
1873	522 000	140 000	382 000
1877	467 000	178 000	289 000
1881	541 000	192 000	349 000
1885	703 000	151 000	552 000
1889	855 000	294 000	561 000
1893	973 000	345 000	628 000
1897	1 248 000	418 000	830 000
1901	1 211 000	566 000	645 000
1905	1 587 000	577 000	1 010 000
1909	1 908 000	707 000	1 201 000
1913	2 454 000	690 000	1 764 000

(3.)	Einfuhr 1913 Menge in dz	Einfuhr 1913 Wert in 1000 M.	Ausfuhr 1913 Menge in dz	Ausfuhr 1913 Wert in 1000 M.
Rindshäute	1 676 000	291 658	475 000	81 357
Roßhäute	134 000	12 242	67 000	6 562
Kalbfelle	392 000	90 749	87 000	22 647
Schaf- und Ziegenfelle	303 000	69 921	44 000	9 955
Andere Häute und Felle (außer Hasen- und Kaninchenfelle)	48 000	123 719	17 000	43 426
Hasen- und Kaninchenfelle	23 000	—	146 000	—

Die Einfuhr von Wildhäuten und Kipsen nach Hamburg betrug[52]):

(4.)	1905	1907	1909	1911	1913
Wildhäute (Stück)	3 326 000	3 840 000	4 484 000	5 463 000	6 321 000
Kipse (Ballen)	31 500	36 000	34 000	34 000	37 000

In der Zusammenstellung 3 sind unter „Andere Häute und Felle“ unter anderem Schweins-, Esel-, Maultier-, Elefantenhäute, Hirsch-, Reh- und Hundefelle, Felle für Pelzwerk (außer Hasen und Kaninchenfelle) sowie Häute von Fischen und Kriechtieren zusammengefaßt.

Der Einfuhrüberschuß an Häuten und Fellen des Jahres 1913 von 1 764 000 dz entspricht einem Wert von 344 Mill. M. Von den eingeführten Rohhäuten und Fellen kamen die verhältnismäßig bedeutendsten Mengen bei den Rindshäuten aus Argentinien (325 000 dz), Britisch-Indien (178 000 dz), Österreich-Ungarn (117 000 dz), Frankreich (96 000 dz), Brasilien (88 000 dz), bei den Roßhäuten aus Großbritannien (25 000 dz) und Frankreich (21 000 dz), bei den Kalbfellen aus Frankreich (100 000 dz) und Österreich-Ungarn (92 000 dz), bei den Schaf- und Lammfellen aus Österreich-Ungarn (21 000 dz) und Rußland (15000 dz) und bei den Ziegen- und Zickelfellen

aus Britisch-Indien (17 000 dz) und Rußland (16 000 dz), bei den Schweinshäuten aus Österreich-Ungarn, bei den Fellen für Pelzwerk, die den bei weitem bedeutendensten Anteil (37 000 dz) von „Andre Häute und Felle" ausmachten, aus dem europäischen Rußland.

Die inländische Erzeugung an Häuten und Fellen hat nach Zusammenstellung 1 gegen das Jahr 1913 hin abgenommen. Andrerseits ist der Bedarf der Deutschen Lederindustrie an Häuten und Fellen entsprechend der Zunahme der Bevölkerung und der erhöhten Ausfuhr wichtiger Ledersorten, namentlich von Unter- und Oberleder, von Jahr zu Jahr gestiegen. Nach einer Schätzung war im Jahre 1911 von der in der deutschen Lederindustrie verarbeiteten Menge an Häuten und Fellen nur etwa 35% deutsches Gefälle. Aus Zusammenstellungen 2 und 4 ergibt sich, daß eine beträchtliche und alljährlich steigende Menge an Häuten und Fellen eingeführt wurde, sowie ein stets wachsender Einfuhrüberschuß an diesem Rohmaterial zu verzeichnen war.

Der Haupthafen für die Versorgung Deutschlands mit Häuten und Fellen ist Hamburg, besonders für die Einfuhr asiatischer Häute aus Indien und China, aber auch für alle anderen Häutesorten (s. Zusammenstellung 4). An zweiter Stelle kommt Antwerpen, das an das deutsche Hinterland jedoch ausschließlich Häute und Felle südamerikanischer Herkunft liefert, sodann London, dessen Wichtigkeit aber immer mehr abnimmt, dann Rotterdam und Amsterdam und schließlich Triest, Genua und Barcelona. In Amsterdam und Rotterdam kauft Deutschland Felle aus den holländischen Kolonien, in den genannten Mittelmeerhäfen, von denen namentlich Triest anscheinend immer mehr an Bedeutung für uns gewinnt, meist trockne Häute asiatischer und afrikanischer Herkunft.

Deutschland spielt nach Obigem sowohl als Verbraucher wie als Erzeuger von Häuten und Fellen eine bedeutende Rolle, wurde jedoch in neuerer Zeit in seinem Bezug an diesen Rohstoffen durch einen starken Mitbewerb der Vereinigten Staaten insbesondere bei der Einfuhr südamerikanischer Häute beengt, womit die Lederindustrie und der Häutehandel auch für die Zukunft rechnen müssen. Deutschland muß daher, zumal eine weitere Entwicklung der Lederindustrie und damit auch ein fortgesetzt steigernder Bedarf an Häuten und Fellen zu erwarten ist, danach streben, die inländische Erzeugung von Häuten und Fellen zu heben, was eine Erhöhung der Schlachtviehmenge voraussetzt, sowie andere Erzeugungsgebiete heranzuziehen bzw. zu erschließen.

Durchschnittspreise der Rohhäute und -felle für 100 kg bzw. für ein Stück in Mark im Oktober[53]).

		1899	1901	1903	1905	1907	1909	1911	1913
Rindshäute für 100 kg	gesalzen . .	60,—	62,—	66,—	81,—	88,—	97,—	103,—	129,—
	trocken . .	127,—	135,—	142,—	175,—	202,—	192,—	205,—	260,—
Roßhäute (deutsche) für ein St.		14,50	13,50	16,—	16,50	17,50	16,50	19,—	22,—
Kalbfelle für 100 kg	gesalzen . .	97,—	96,—	118,—	125,—	119,—	170,—	152,—	180,—
	trocken . .	241,—	254,—	280,—	330,—	305,—	400,—	354,—	430,—
Schaffelle, trocken für 100 kg		110,—	92,—	130,—	132,—	160,—	120,—	118,—	154,—
Ziegenfelle, trocken für ein St.		—	—	2,80	3,25	—	—	—	—
Zickelfelle		1,20	1,—	1,20	1,20	1,10	—	—	—

Die Preise zeigten demnach bei den wichtigen Häuten und Fellen bis 1913 eine stetig aufwärts gehende Bewegung. Während des Krieges sind die Preise bis Mitte 1918 noch um 20—30% gestiegen.

Literatur:

1. J. Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung. Verlag von Jul. Springer, Berlin 1901, S. 3—18. Borgman-Krahner, Unterlederfabrikation. Verlag von M. Krayn, Berlin 1904, S. 28—51. H. Procter, The Principles of leather-manufacture. London **1903**; Ders., Leather-manufacture. Übers. von J. Jettmar, Bücherei Des „Gerbers", Bd. I, S. 7—14. Möller, Haut und Leder, Coll. **1916**, 16.
2. J. Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung, S. 19—28. W. Möller, Haut und Leder, Coll. **1916**, 16. Ders., Coll. **1917**, 1. Seymour-Jones, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1916**, 41. J. Rosenthal, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1916**, 463. A. Wilson, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1917**, 108. Skraub, Chem. Zentrbl. **1906**, **II**, 1207. Fischer und Abderhalden, Ber. Chem. Ges. **39**, 2315 (1906). Abderhalden und Schittenhelm, Z. physiol. Ch. **41**, 293 (1903). Abderhalden

und Strauß, Chem. Zentrbl. **1906 II,** 131. Ssadikow, Chem. Zentrbl. **1906 II,** 258.
3. Rollet, Dingl. Journ. **149,** 298. Reimer, Dingl. Journ. **205,** 143. Lier, Coll. **1909,** 321.
4. von Schroeder und Päßler, Coll. **1905,** 364. Körner, 10. Jahresber. der Deutschen Gerberschule, S. 4.
5. Stiasny und Abt, Coll. **1910,** 189. Möller, Coll. **1917,** 2—4.
6. von Schröder und Päßler, Coll. **1905,** 340.
7. von Schröder, Coll. **1903,** 121. Körner, 10. Jahresber. der Deutschen Gerberschule, S. 13—18. H. Procter, Kolloidchem. Beihefte **2,** 243. Päßler und Appelius, Coll. **1902,** 179; **1905,** 295. E. Stiasny, Coll. **1909,** 302. G. Powarnin, Coll. **1914,** 659. V. Kubelka, Koll. Z. **19,** 172 (1916). Coll. **1915,** 389. Griffith und Claflin, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1908,** 154. Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung, S. 28—32. Procter und Burton, J. Soc. Chem. Ind. **1916,** 404 u. 675. Procter und Wilson, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1916,** 399. W. Fahrion, Neuere Gerbemethoden und Gerbetheorien. Braunschweig **1915,** S. 4—28.
8. Stiasny, Coll. **1908,** 117. von Schröder, Kolloidchem. Beihefte **1,** 1. Körner, **11.** Jahresber. der Deutschen Gerberschule, S. 7—11. Wilson, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1917,** 108. Procter, Kolloidchem. Beihefte **2,** 243. Ders., Collegium **1911,** S. 41. Ders., Leather-manufacture. Übersetzung S. 15—19. W. Fahrion a. a. O. Davison, J. Am. Leath. Assoc. **1917,** 258. Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung, S. 19—28. Ungenannt, Deutsche Gerberzeitung **1892,** Nr. 103.
9. Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung, S. 94—168. Ders., Handb. der Chromgerbung. Verlag von Schulze & Co., Leipzig 1913, S. 243—245. Borgmann-Krahner, Unterlederfabrikation, S. 121 bis 192; Oberlederfabrikation, S. 18—27. Borgmann, Feinlederfabrikation, S. 26 bis 89. Verlag von M. Krayn, Berlin.
10. Eitner, Der Gerber **1876,** 557; **1898,** 269; **1899,** 2. Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung, S. 73.
11. Eitner, Der Gerber **1913,** 225. von Schröder, Gerbereichemie, S. 646. Procter, Principles of Leather Manufacture, S. 119. M. Payne, Coll. **1905,** 179. Stiasny, Der Gerber **1906,** 200. Griffith, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1910,** 109. Blockey, Coll. **1913,** 627. Rogers, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1914,** 42. Wood, Coll. **1914,** 305. Bennett, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1915,** 509 u. 569. Schlichte, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1915,** 585. Wood und Law, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1916,** 381.
12. Procter, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1913,** 350.
13. Wood-Jettmar, Entkalken und Beizen. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1914. Eitner, Der Gerber **1911,** 87.
14. Borgmann-Krahner, Unterlederfabrikation, S. 162—192.
15.*Lamb, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1910,** 208. Grasser, Technikum, Beilage des Ledermarkt **1913,** 105.
16. Andreasch, Der Gerber **1895,** 193. Päßler, Deutsche Gerberzeitung **1899,** 44—49. Jean, Coll. **1902,** 117. Wood, Coll. **1906,** 229. Becker, Coll. **1905,** 136. Ders., Coll. **1909,** 169.
17. Deutsche Gerberzeitung **1901,** Nr. 15 (Unter „Condensierte Rohhaut"). Nicolardat, Le Cuir **1909,** S. 111.
18. S. Kas, Lehrb. der Lohgerberei. Verlag von Fr. Voigt, Weimar 1891, S. 13—27. Borgmann-Krahner, Unterlederfabrikation, S. 6—15; Oberlederfabrikation, S. 6—15. Borgmann, Feinlederfabrikation, S. 18—25. Jettmar, Praxis u. Theorie der Ledererzeugung, S. 237.
19. Kaul, Die Wildhaut usw. I. Teil. Die amerikanische Wildhaut.
20. F. Kopecky, Ostindische Kipse. II. Bd. der Bücherei des Gerber, Prag. Päßler und Sluyter, Ledertechnische Rundschau **1918,** 17.
21. Päßler, Ledertechn. Rdsch. **1909,** 401; **1912,** 140 u. 337. Becker, Coll. **1912,** 408. Kohnstein, Coll. **1913,** 587. Eitner, Der Gerber **1913,** 99. Möller, Coll. **1917,** 7. Yokum, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1913,** 22. Lloyd, Coll. **1913,** 188. Romana und Baldracco, Coll. **1914,** 517.
22. R. Lauffmann, Die Bedeutung des Milzbrandes für die Lederindustrie. Der Gerber **1917,** 81.
23. Käs, Lehrb. der Lohgerberei, S. 19—22. Deutsche Gerberztg. **1903,** 99; Le Cuir **1911,** 183.
24. Päßler, Deutsche Gerberztg. **1906,** Nr. 27.
25. Procter-Jettmar, Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten. Verlag von Th. Steinkopff, Dresden, S. 34 bis 50. G. Grasser, Handb. f. gerbereichem. Unters., S. 177—198. Wood und Law, Coll. **1912,** 121. G. Bennett, J. Am. Leath. Chem. Assoc. **1916,** 98; **1917,** 12. Wood, Law und Sand, Coll. **1912,** 158; **1913,** 355.
26. F. Adler, Die Entwicklung des deutschen Häutemarktes. Verl. v. G. Braun, Karlsruhe 1913, S. 133—137. Die Lederindustrie **1914,** 111. Der Ledermarkt **1914,** Nr. 39, S. 21.
27. S. die unter 18 angegebene Lit. Ferner Jettmar, Neuere Gerbmethoden. Ders., Kombinationsgerbungen der Loh-, Weiß- u. Sämischgerberei. Verl. v. Jul. Springer, Berlin. Ders., Die Lederhandschuhfabrikation. Verl. v. Bernh. Voigt, Leipzig 1915.
28. Der Gerber **1915,** 279; **1917,** 203. L. Manstetten, Ledertechn. Rdsch. **1909,** 203. Der Ledermarkt **1915,** Nr. 64, S. 6.
29. Der Ledermarkt **1915,** Nr. 64, S. 6.
30. Deutsche Gerberztg. **1901,** Nr. 83.
31. Der Gerber **1917,** 321; **1906,** 319. Ledertechn. Rdsch. **1910,** 172. Le Cuir **1911,** 325.
32. Deutsche Gerbertzg. **1902,** Nr. 96; **1903,** Nr. 17; **1904,** Nr. 68.
33. Kohnstein, Der Gerber **1904,** 97; Leder-

techn. Rdsch. **1910,** 265. The Leath. Manufacturer **1916,** 335. Jettmar, Moderne Gerbmethoden, S. 183.
34. Deutsche Gerberztg. **1905,** Nr. 30; **1906,** Nr. 80.
35. Deutsche Gerberztg. **1904,** Nr. 88. Ledertechn. Rdsch. **1909,** 155; **1915,** 350.
36. Eitner, Der Gerber **1913,** 183.
37. Deutsche Gerberztg. **1906,** Nr. 131.
38. Le Cuir **1909,** 201; **1913,** 335; Der Gerber **1913,** S. 15.
39. Der Gerber **1914,** 187; **1915,** 5. Deutsche Gerberztg. **1907,** Nr. 83. Kauschke, Der Gerber **1915,** 213. Le Cuir **1910,** 304.
40. Deutsche Gerberztg. **1907,** Nr. 224. Ledertechn. Rdsch. **1910,** 225. Jettmar, Kombinationsgerbungen, S. 273. Ders., Moderne Gerbmethoden, S. 77.
41. F. Wiener, Die Weißgerberei, Sämischgerberei u. Pergamentfabrikation. Verl. v. A. Hartleben, Wien 1879, S. 368.
42. Ders. a. a. O. S. 374.
43. Deutsche Gerberztg. **1911,** Nr. 35. Jettmar, Kombinationsgerbungen, S. 163.
44. Ledertechn. Rdsch. **1911,** 201. Mitt. des Verbandes Deutscher Treibriemenfabrikanten **1910/11,** S. 183. The Leath. Trades' Rev. **1913,** 362. Deutsche Gerberztg. **1905,** Nr. 30; **1906,** Nr. 80.
45. Käs, Lehrb. d. Lohgerberei, S. 284.
46. S. Coll. **1917,** 326 u. 328.
47. Der Gerber **1912,** 241.
48. S. Pufahl, Kunststoffe **1915,** 174. Käs, Lehrb. d. Lohgerberei, S. 283—285. S. a. „Neueste Erfindungen und Erfahrungen" **1909,** S. 152.
49. Sichling, Kunststoffe **1911,** 70; Durst, Kunststoffe **1912,** 101. Kausch, Kunststoffe **1914,** 87. Lauffmann, Kunststoffe **1916,** 41 u. 273. Über Tierfellimitationen s. Deutsche Gerberztg. **1899,** Nr. 147.
50. Bearbeitet nach „Der Ledermarkt" **1914,** Nr. 14, S. 4—6.
51. Zusammenstellung 2. u. 3. nach den Veröffentlichungen des Kais. statist. Amtes zu Berlin.
52. Ledermarkt **1914,** Nr. 14, S. 5.
53. Bearbeitet nach den in „Die Lederindustrie" halbmonatlich veröffentlichten Zusammenstellungen der Sachverständigenkommission für Lederinteressenten, Berlin. S. auch Jörissen, Die deutsche Leder- u. Lederwarenindustrie. Selbstverl. des Verf. Großlichterfelde b. Berlin, S. 54—57. Adler, Die Entwicklung des Deutschen Häutemarktes, S. 148. Die Lederindustrie **1913,** Nr. 4, 10 u. 19. Der Ledermarkt **1914,** Nr. 14, S. 5.

R. Lauffmann.

Hauyin s. Steine II, B, 10.
Hickoryholz s. Holz VII, 15.
Hiorns Legierung s. Legierungen II, a.
Hirschhornsalz s. Ammoniumkarbonat.
Hefenschwarz s. Farbstoffe I, 81.
Hefnerlampe s. Amylazetat.
Heidin s. Steine V, L.
Heizöl s. Fette I, 7; Steinkohlenteer 22, a.
Helianthusöl s. Fette II, B, 15.
Helindonfarbstoffe s. Farbstoffe III.
Helium s. Edelgase 1; s. a. Radioaktive Stoffe.
Helmetmetall s. Legierungen I, b, 2.
Hemlockrinde s. Gerbstoffe 18.
Hennebiquedecken s. Steine V, C.
Heratol s. Azetylen.
Hercula s. Steine V, M.
Herkulesbronze s. Legierungen I, c, 1.
Herkulespowder s. Natriumnitrat.
Herrerit s. Steine I, 26.
Hersbrucker Verbundplatten s. Steine V, M.
Hessian s. Textilien C, II, 6.
Heuslersche Legierung s. Mangan.

Hexachloräthan. Dreifach-Chlorkohlenstoff, Hexachlorkohlenstoff. Chem. Zus. C_2Cl_6, Mol.-Gew. 236,7. C: 10,14%, Cl: 89,86%.

Kristallinische rhombische Tafeln von kampferähnlichem Geruch. Bildungswärme (fest): +108,9 kcal. Spez. Gew. 2,011. Sublimiert bei 187° und siedet bei 776,7 mm bei 185,5° C. Beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein rotglühendes Rohr bildet es Perchloräthylen und Chlor; beim Erhitzen mit Kaliumsulfid entsteht ebenfalls Perchloräthylen.

Verwendung: Als Ersatz für Kampfer und in der Sprengstoffindustrie zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen.

Preise: Hexachloräthan 1 kg M. 6,00.

Bezugsquellen:
Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. Nürnberg.
E. de Haen, chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover.

Literatur:

Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. I, Berlin-Wien 1914.

Ed. Schenk.

Hexachlorkohlenstoff s. Hexachloräthan.
Hexamethylentetramin s. Aldehyde 1.
Hexanitrodiphenylamin s. Sprengstoffe. V, 5 (Tabelle) g.
Hochofenzement s. Steine V, A, 5, i.
Hohenzollernbronze s. Legierungen I, C, 5.
Hohlung s. Horn.
Holländerweiß s. Farbstoffe I, 17.
Höllenöl s. Fette II, B, 8.
Höllenstein s. Silbernitrat.
Holmium s. Seltene Erden.

Holz; griech.: xylon; lat.: lignum; franz.: bois; engl.: wood, timber.

Übersicht:

I. Der innere Bau des Holzes.

Einleitung. Das Holz ist ein Erzeugnis der organischen Natur. Es wird von Bäumen und Sträuchern geliefert, bildet den inneren, von der Rinde umschlossenen Teil der Stämme, Zweige und Wurzeln dieser Gewächse, die aus diesem Grunde ja auch Holzpflanzen genannt werden. Die erwähnten Pflanzenteile bestehen hauptsächlich aus Holz, sie besitzen einen zylindrischen oder schlank kegelförmigen Holzkörper, demgegenüber die Masse der ihn umgebenden Rinde meist nur gering ist.

Für die weitere Betrachtung wird es sich empfehlen, die Hölzer der Nadel- und Laubbäume von denen der Palmen zu sondern und mit den erstgenannten zu beginnen.

I. Der Holzkörper der Nadel- und Laubbäume.

1. Das Holz der Nadel- und Laubbäume ist keine gleichmäßig dichte Masse, es hat vielmehr zelligen Bau. Winzig kleine Hohlräume, Zellen, sind durch gemeinsame Scheidewände gesondert und solchen untereinander fest verbundenen Zellwänden verdankt das Holz seine Festigkeit, auch vorwiegend oder nahezu ausschließlich seinen Stoffgehalt.

Dieser innere Bau des Holzes verbirgt sich dem unbewaffneten Auge meist

vollständig. Um ihn wahrzunehmen, bedarf es der aufmerksamen Betrachtung glatter, sorgsam hergestellter Schnittflächen mit einem nicht zu schwachen Ver-

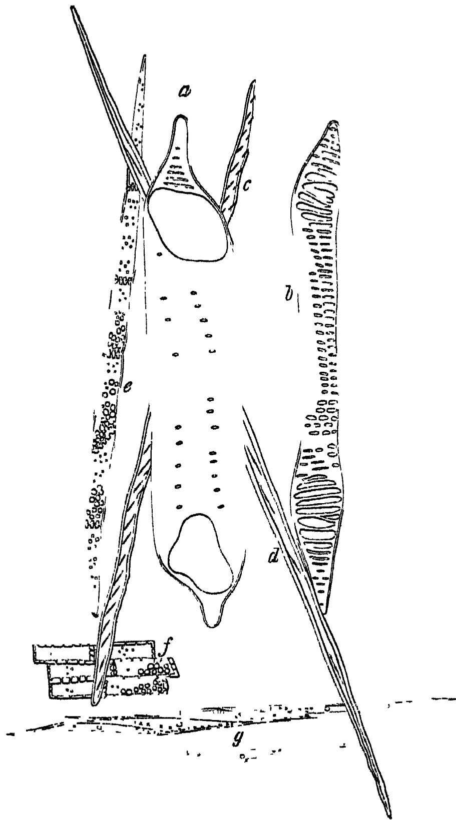


Abb. 1. Die hier gebrauchten botanischen Ausdrücke werden weiter unten näher erläutert. Formelemente des Holzes der Rotbuche (Fagus silvatica), durch Mazeration freigelegt und 100mal vergrößert. *a, b* Gefäßglieder; *a* mit einfacher, *b* mit leiterförmiger Durchbrechung der Endflächen und mit Tüpfeln in den Längswänden. *c* Tracheïde mit schief spaltenförmigen Poren der (infolge der Mazeration) undeutlichen Hoftüpfel. *d* Sklerenchym- oder Libriformfaser. *e* Reihe zylindrischer Parenchymzellen („Strangparenchym"), im Längsdurchschnitt gesehen, mit kleinen einfachen Wandtüpfeln und größeren Stärkekörnern im Innern. *f* Parenchymzellen aus einem Markstrahl, sonst wie in *e*. *g* ungewöhnlich geformte (zweischneidig prismatische) Parenchymzellen aus dem Innern eines breiten Markstrahles, von oben gesehen. (Nach R. Hartig.)

größerungsglase oder der Anwendung des Mikroskopes. Die Scheidewände zwischen den einzelnen Zellen lassen sich durch geeignete chemische Mittel — Chromsäure oder in Salpetersäure gelöstes Kaliumchlorat — spalten, und die Zellen selbst auf solche Weise, durch „Mazeration", nebst ihren Wandanteilen voneinander trennen, so daß man sie unter dem Mikroskop einzeln betrachten, ihre Gestalt genau erkennen und ihre Größe messen kann. Dann zeigt sich, daß diese Zellen nicht nur bei verschiedenen Hölzern, sondern auch bei einer und derselben Holzart wie auch in dem nämlichen Holzstück nach Form, Wandbeschaffenheit und Größe oft weitgehend ungleich sind (Abb. 1, *c*—*g*). Im allgemeinen kann man zwei Hauptformen von Zellen unterscheiden: Lange, hohle Fasern, an beiden Enden verjüngt, zugeschärft oder zugespitzt, im Umfang rundlich oder kantig, und kürzere, gleichfalls hohle, im Umfang oft mehr oder weniger abgeflachte Zylinder mit geraden oder schiefen Endflächen. Während die Fasern in die Längsrichtung des Pflanzenteiles, dem das Holz entnommen wurde, geordnet erscheinen, im aufrecht gedachten Baumstamme also mehr oder weniger senkrecht stehen und bei einer für das unbewaffnete Auge verschwindenden Dicke zuweilen einen oder selbst mehrere Millimeter lang werden können, zeigen die stets weit kürzer bleibenden zylindrisch geformten Zellen zweierlei Anordnung. Sehr häufig begleiten sie die Fasern, in der Richtung dieser zu Reihen verbunden, außerdem aber finden sie sich in allen Laub- und Nadelhölzern zu meist mehrfachen Reihen zusammengestellt, die den Holzkörper von innen nach außen durchziehen, im Querschnitt des letzteren, also auf jeder „Hirnfläche", den Radien eines Kreises oder den Strahlen einer Sonne vergleichbar. Wegen ihrer Ähnlichkeit im Gefüge mit dem die organische Mitte der Stämme bildenden Mark werden diese Reihen Markstrahlen genannt. Ihr Verlauf kreuzt rechtwinklig den der Fasern (Abb. 2, *ms* bis *ms'''*).

Um sich rasch eine Vorstellung von der Anordnung und dem Verlauf der Markstrahlen im Holzkörper zu verschaffen, denke man sich (nach Theod. Hartig) eine Anzahl gleichgroßer Wagenräder so aufeinander gelegt, daß die Naben und die Felgenkränze genau aufeinander passen, die Speichen eines jeden Rades aber gegen die seiner Nachbarn verschoben erscheinen. Der Verlauf der Speichen in einem solchen Radsystem entspricht dann dem der Markstrahlen im Holzkörper.

2. Ein Markstrahl kann aus einer einzigen Zellreihe bestehen, ist aber — wie schon oben angedeutet — meist aus mehreren bis vielen solcher zusammengesetzt. Ein in der Richtung des Mark-

strahlenverlaufes durch den Holzkörper geführter Längsschnitt zeigt die getroffenen Markstrahlen als mehr oder minder deutliche und glänzende Querstreifen, „Spiegel“, daher nennt man eine radiale Schnittfläche auch Spiegelfläche oder „Spiegelschnitt“. (Siehe Abb. 2, *ms'* auf *l*.) Bei den Nadelhölzern meist wenig auffällig, sind diese Spiegel bei manchen Laubhölzern, so z. B. bei der Eiche, der Platane, der Rotbuche sehr ansehnlich, zeigen aber verschiedene Form, Größe und Ausdehnung, je nachdem sie vom Schnitte mehr oder weniger

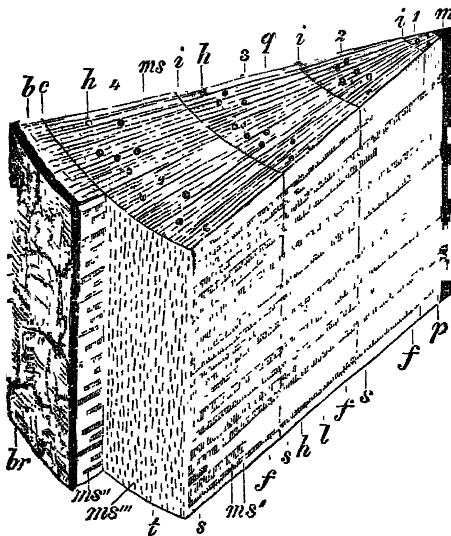


Abb. 2. Keilstück aus einem 4 jährigen Stamm der Gemeinen Kiefer (Pinus silvestris), 6 mal vergrößert. *q* Querschnittsfläche, *l*, *t* Flächen des radialen, beziehentlich tangentialen Längsschnittes. *m* Mark, *ms*, *ms'*, *ms''*, *ms'''* Markstrahlen. *i* Grenzen der Jahresringe 1, 2, 3, 4; in diesen Harzgänge *h*, Frühholz *f* und Spätholz *s*. *c* Kambium, *b* lebende Rinde, *br* Borke, *p* älteste (primäre) Holzteile. (Nach Strasburger.)

vollständig getroffen wurden. Ein mehrreihiger Markstrahl gleicht in dieser Ansicht im Mikroskop einem Mauerwerk, in dem die einzelnen Zellen die Bausteine darstellen. Wird der Holzkörper rechtwinklig zum Markstrahlenverlauf angeschnitten, so erhält man eine tangentiale Schnittfläche. Auf dieser, im „Tangential-“ oder „Fladerschnitt“, erscheinen die Markstrahlen als größere oder kleinere, spindelförmige Flecke oder Strichelchen, die zuweilen, so bei den oben genannten Hölzern, sehr deutlich hervortreten, bei den Eichen 1 cm und darüber lang werden können, oft aber erst mit einem Vergrößerungsglas wahrnehmbar sind. (Siehe Abb. 2, *ms'''* auf *t*.) Das Mikroskop zeigt sie in dieser Ansicht einschichtig oder mehrschichtig, je nachdem sie durchweg einfache Zellschichten darstellen oder, wenigstens in ihrem mittleren Teil, mehrere Zellen breit sind. Bei manchen ausländischen Hölzern mit schmalen Markstrahlen erscheinen diese auf tangentialen Schnittflächen in feine, etwas wellige, schon mit der Lupe wahrnehmbare Querzonen geordnet, so z. B. bei einigen Mahagonisorten, dem Persimmonholz, roten Santelholz, Pockholz u. a. Man spricht dann von stockwerkartigem Aufbau des Holzkörpers.

Den von den Markstrahlen durchzogenen Anteil des Holzkörpers kann man als dessen Grundmasse bezeichnen. Im Querschnitt zeigt sie sich durch die Markstrahlen in mit diesen abwechselnde und zu ihnen parallele Streifen gesondert, die man „Holzstränge“ genannt hat.

h

H

h

H

Abb. 3. Tracheïde aus dem Holz der Fichte (Picea excelsa), durch Mazeration freigelegt, 30 mal vergrößert, mit großen und kleinen Hoftüpfeln (bei *H* u. *h*). Von den letzteren nur die schief spaltenförmigen Poren sichtbar. (Nach d. Natur gezeichnet von Wilhelm.)

3. a) Die **faserförmigen Zellen, Holzfasern**, die stets den größten Anteil am Aufbau der Grundmasse nehmen, diese zuweilen allein zusammensetzen, können verschiedener Art sein, je nach der Aufgabe, die sie im lebenden Holzkörper zu erfüllen haben. Die der Wasserleitung dienenden **Tracheiden** (Trachea [griech.] = Luftröhre. Man hielt die Tracheiden gleich den „Gefäßen“ (4) früher für Durchlüftungsorgane.) zeigen in ihrer Wand mehr oder weniger zahlreiche, größere oder kleinere, meist kreisförmige dünne Stellen, sog. Tüpfel und in der Mitte eines jeden Tüpfels die runde oder schief spaltenförmige Tüpfelpore (siehe Abb. 1, *c*; Abb. 3). Man nennt solche Tüpfel behöfte oder Hoftüpfel; sie entstehen dadurch, daß die dünne Wandstelle an ihrer dem

Lichtraum der Tracheide zugekehrten Seite von einer Fortsetzung der den Tüpfel umgebenden dickeren Wand in Form einer flachen, am Scheitel durchbrochenen Kuppel überwölbt wird. Diese Hoftüpfel sind bei den Tracheiden der Nadelhölzer am größten (siehe Abb. 3), messen freilich auch hier im Durchmesser höchstens 0,037 mm, sind also jedenfalls winzige, nur mit dem Mikroskop sichtbare Gebilde. Mitunter gesellen sich zur behöften Tüpfelung zierliche, in den Lichtraum vorspringende, ringsum laufende Wandleistchen. Die Wand der Tracheiden ist „verholzt", d. h. sie besteht nicht nur aus der alle Zellwände der Blütenpflanzen bildenden Zellulose, sondern enthält neben dieser auch Holzgummi (Xylan) und die sog. Holz- oder Ligninstoffe. Sie gewinnt durch diese Zusammensetzung eine gewisse Härte und Festigkeit, ohne ihr Aufsaugungsvermögen und ihre Durchlässigkeit für Wasser einzubüßen. Der innere Hohlraum der Tracheiden enthält im lebenden Holz nur Wasser oder auch aus diesem abgeschiedene Luft, im trockenen Holz nur letztere oder außerdem „Kernstoffe", von denen später noch die Rede sein wird.

Eine andere Art von Fasern sind die zur Festigung des Holzkörpers beitragenden Sklerenchym- (von skleros [griech.] = trocken, hart und enchyma [griech.] = das Eingegossene) oder Libriformfasern (von liber [lat.] = Bast und forma [lat.] = Form, wegen der Ähnlichkeit mit Faserzellen der inneren Rinde, des sog. Bastes) (siehe Abb. 1, d). In ihrem Vorkommen auf die Hölzer der Laubbäume und Palmen beschränkt, zeigen sie dicke, verholzte Wände und spärliche, sehr kleine, spaltenförmige, mitunter behöfte Tüpfel. Zuweilen, so z. B. bei den amerikanischen Mahagonihölzern, beim Teakholze, durch zarte Querwände gefächert, erscheinen sie meist leer, können aber auch, gleich den Tracheiden, von Kernstoffen erfüllt sein.

Am wenigsten verbreitet sind die Parenchymfasern (Parenchym [griech.] = Inneres eines weichen, saftreichen Organs im Gegensatz zur Haut), die z. B. reichlich im Holz des Weinstockes, spärlicher, neben Libriform, in Ahornhölzern vorkommen. Sie teilen alle wesentlichen Eigenschaften mit den Parenchymzellen, welche Zellenart bei Besprechung der zylindrischen Zellformen des Holzkörpers näher zu betrachten sein wird. Oft sind sie durch Querwände gefächert.

3. b) Die zylindrischen Holzzellen sind fast ausschließlich Parenchymzellen (siehe Abb. 1, bei *e*, *f*). Unter diesem Namen sind hier Zellen verstanden, die im Gegensatz zu den Tracheiden und ausgebildeten Libriformfasern, Protoplasma enthalten, jenes merkwürdige, wesentlich aus Eiweißstoffen bestehende Gebilde, auf dessen Gegenwart und Tätigkeit das organische Leben beruht und das auch die genannten Zellen befähigt, sich an dem für alles Lebendige unentbehrlichen Stoffwechsel selbsttätig zu beteiligen. Das Protoplasma, in lebensfrischen Zellen etwa einem mehr oder minder zähflüssigen Schleime vergleichbar, überzieht die innere Wandfläche der Parenchymzellen mit einer meist dünnen Schicht und umschließt so lückenlos den innersten, von einer wäßrigen Flüssigkeit, dem Zellsaft, erfüllten Raum. Im Zellsaft sind verschiedene organische, d. h. von der Pflanze selbst erzeugte Stoffe gelöst. Mit Eintritt der Vegetationsruhe wird im Protoplasma gewöhnlich Stärke in kleinen Körnchen oder auch Fett aufgespeichert, Vorgänge, die nur in Parenchymzellen stattfinden können und diese leicht als solche erkennen lassen. Auch Gerbstoff, Harztröpfchen, Kristalle von oxalsaurem Kalk sind in ihnen mitunter anzutreffen. Die bereits erwähnten, später noch zu besprechenden Kernstoffe werden wohl stets in Parenchymzellen des Holzkörpers gebildet und verbleiben entweder in diesen oder gelangen auch in Tracheiden und Parenchymfasern.

Die Wand der Parenchymzellen ist meist verholzt und zeigt mehr oder weniger zahlreiche, rundliche oder elliptische einfache, nicht überwölbte und daher unbehöfte, der inneren Pore entbehrende Tüpfel.

Im Holzkörper fällt den Parenchymzellen hauptsächlich die Bildung der Markstrahlen zu. Diese bestehen bei allen Laubhölzern und den meisten Nadelhölzern ausschließlich aus Parenchymzellen, nur bei einigen Nadelhölzern — den Fichten, der Douglastanne, den Hemlockstannen, den Lärchen, Kiefern und echten Zedern — beteiligen sich an ihrem Aufbau auch zylindrische Tracheiden.

Zylindrische Parenchymzellen sind aber auch ein fast niemals fehlender Bestandteil der Grundmasse. Man vermißt sie hier nur bei wenigen Nadelhölzern, so z. B. bei der Eibe und der Kaurifichte, wohl auch bei Laubhölzern mit Parenchymfasern. Sie pflegen in Längsreihen geordnet zu sein, deren Enden sich verschmälern, wodurch die Reihen eine faserähnliche Gesamtform erhalten (siehe Abb. 1, bei *e*). Die Anzahl der Zellen in den einzelnen Reihen und die Länge dieser

können verschieden sein, desgleichen auch die Verteilung dieser Reihen, des „Strangparenchyms", in der Grundmasse.

4. Die Markstrahlen sind stets nur aus Zellen zusammengesetzt. Bei den Nadelhölzern gilt dies auch für die Grundmasse. Bei den Laubhölzern aber enthält diese mit wenigen, hier belanglosen Ausnahmen auch längere oder kürzere, in der Längsrichtung des Holzkörpers verlaufende Röhren, die sog. Gefäße. Diese sind aus Längsreihen zylindrischer Zellen infolge nachträglichen Schwindens der Querwände entstanden, setzen sich demgemäß aus einzelnen „Gliedern" zusammen. Das durch Auflösung der Wandsubstanz bewirkte Schwinden kann vollständig oder nur teilweise erfolgen. In letzterem Fall bleiben schmale Streifen der Querwand erhalten, die, durch breitere Querspalten getrennt, den Sprossen einer Leiter gleichen. Diese leiterförmige Durchbrechung pflegt nur bei schräg gestellten Scheidewänden vorzukommen (siehe Abb. 1, *b*). Sind die letzteren nur wenig geneigt oder den Längswänden rechtwinklig angesetzt, so verschwinden sie bis auf einen schmalen Randsaum meist vollständig, an ihre Stelle tritt eine weite Öffnung, die Durchbrechung wird dann einfach genannt (siehe Abb. 1, *a*).

Die Gefäße gehören zu den wasserleitenden Organen des Holzkörpers, sind also den Tracheiden (s. 3a) nächstverwandt und werden zweckmäßig mit diesen unter dem gemeinsamen Namen Tracheen zusammengefaßt. Sie teilen mit den Tracheiden den dort beschriebenen Bau und die Verholzung der Wand und — im lebenden Holz — auch den Mangel an Protoplasma und sonstigen besonderen Inhaltsstoffen. Von nachträglich eintretenden Verstopfungen durch „Füllzellen" oder durch Kernstoffe wird später die Rede sein.

Länge und Weite der Gefäße sind sehr verschieden, auch im nämlichen Holzkörper. Die Länge kann mehrere Zentimeter bis einige Meter betragen, zuweilen vielleicht auch der ganzen Länge des Holzkörpers gleichkommen. Die Weite steigt nur selten über 0,5 cm, meist ist sie kleiner, kann bis auf 0,02 mm sinken. Diese Grenzwerte sind aber nicht etwa in jedem Holz zu finden, vielmehr verhalten sich die einzelnen Laubholzarten hinsichtlich der Weite ihrer Gefäße sehr ungleich und diese Verschiedenheiten, namentlich im Ausmaß der jeweilig weitesten Gefäße, erweisen sich als beständige Arteigentümlichkeiten. Zu solchen zählt — innerhalb gewisser, durch das mehr oder minder ausgiebige Wachstum des Holzkörpers bedingten Grenzen — auch die Menge der Gefäße, bezogen auf die gleiche Querschnittsfläche des Holzkörpers sowie die später noch genauer zu betrachtende Anordnung der Gefäße in der Grundmasse.

Wegen des Vorhandenseins von Gefäßen erscheinen die Laubhölzer auf glatten Längsschnittflächen dem freien Auge gröber oder feiner gefurcht, als ob man das Holz mit einer dickeren oder dünneren Nadel der Länge nach angeritzt hätte. An dieser selbst bei geringerer Gefäßweite meist noch deutlichen, bei vielen Hölzern, so denen der Eichen, Ulmen, Eschen, beim Mahagoni, beim Zuckerkistenholz (Cedrela) u. a. sehr auffälligen „Nadelrissigkeit" lassen sich die Laubhölzer von den keine Gefäße besitzenden und daher auf entsprechenden Schnittflächen für das unbewaffnete Auge gleichmäßig dichten Nadelhölzern im allgemeinen unschwer unterscheiden — auch dann noch, wenn sie auf der glatten Querschnittsfläche dem freien Auge nicht mehr porös erscheinen. Dies wird der Fall sein, wenn der Durchmesser der weitesten Gefäße unter 0,1 mm sinkt.

Röhrenartige Bildungen sind übrigens auch dem Holz mancher Nadelbäume nicht fremd. Die Fichte, die Douglastanne („Oregon-Pine"), die Lärche und die Kiefern enthalten in der Grundmasse wie auch in einzelnen Markstrahlen Harzgänge. Diese gangartigen, mit Harz erfüllten Hohlräume sind aber nicht etwa, wie die Gefäße der Laubhölzer, aus Zellreihen hervorgegangen, sondern als sog. Zwischenzellräume durch das Auseinanderweichen benachbarter zylindrischer Zellen entstanden, von denen sie dann an Stelle der fehlenden eigenen Wand umgrenzt werden. Die Harzgänge der Grundmasse verlaufen in der Längsrichtung des Holzkörpers, die der Markstrahlen in der Richtung dieser, kreuzen also die ersteren unter rechtem Winkel. Wo beiderlei Harzgänge zusammentreffen, pflegen sie miteinander zu verschmelzen. So stammt bei „angeharzten" Nadelbäumen das an den bloßgelegten Holzflächen hervorsickernde Harz nicht nur aus den hierbei unmittelbar getroffenen Harzgängen, sondern auch aus längsverlaufenden inneren, die mit geöffneten Markstrahlgängen in Verbindung stehen und ihren Inhalt durch diese nach außen entleeren können. Für das freie Auge sind nur die Harzgänge der Grundmasse wahrnehmbar, im Querschnitt als feine Pünktchen oder Poren (siehe Abb. 2, bei *h*), im Längsschnitt als mehr oder weniger auffällige und dunkle Längsstreifchen, deren Zahl aber niemals die der Gefäße in den Laubhölzern er-

reicht, so daß in dieser Hinsicht die Verwechslung eines harzganghaltigen Nadelholzes mit einem (auf der Hirnfläche porösen, im Längsschnitt „nadelrissigen“) Laubholz ausgeschlossen bleibt.

Den Harzgängen der Nadelhölzer vergleichbare, mit besonderen Stoffen, „Sekreten“, erfüllte Hohlräume fehlen den meisten Laubhölzern. Bei Arten der Gattung Eukalyptus, den Fieberheilbäumen Australiens, finden sich im Holzkörper zuweilen weite, sehr auffällige, längsverlaufende, mit dunkelrotem Inhalt (Kino?) erfüllte Gänge, die aber durch Auflösung der im Gangverlauf gelegenen Zellen, somit durch nachträgliche Zerstörung des normalen Holzbaues entstanden sind.

5. Bei den Holzgewächsen der gemäßigten Zonen bewirkt das in jedem Jahre nur während der Vegetationszeit erfolgende, im Winter unterbrochene Dickenwachstum des Stammes und der Äste auf dem Querschnitt des Holzkörpers die Erscheinung ringsum geschlossener, das Mark als gemeinsamen Mittelpunkt umfassender, gegeneinander mehr oder weniger auffallig abgesetzter Schichten, der sog. **Jahresringe** (siehe Abb. 2, 1—4). Sie gehen aus einer zwischen Holz und Rinde gelegenen Bildungsschicht, dem **Kambium** (Bildungsgewebe) (in Abb. 2, bei *c*) hervor, das alljährlich den bereits vorhandenen Jahresringen einen neuen hinzufügt und so den Holzkörper zunehmend verdickt. Normalerweise entspricht also die Anzahl der Jahresringe dem Alter des betreffenden Baumes oder Strauches an der Querschnittstelle.

In jedem Jahresring ist der anfänglich, im Frühjahr, entstandene Teil, das **Frühholz**, von dem später, im Sommer gebildeten **Spätholz** durch geringere Dichte und hellere Färbung unterschieden (siehe Abb. 2, bei *f* und *s*). Da nun auf den dichtesten Teil, das Spätholz, jedes älteren Jahresringes unmittelbar der mindest dichte, das Frühholz des nächstjüngeren folgt, so kommt eine gegenseitige, mehr oder minder scharfe Abgrenzung der jährlichen Holzzuwachse zustande. Diese Abgrenzung ist am auffälligsten bei den Nadelhölzern, weil bei ihnen jener Dichtenunterschied einen besonders hohen Grad erreicht. Hier unterscheiden sich nämlich die Zellen des Spätholzes von denen des Frühholzes bei gleicher Breite nicht nur durch den kürzeren radialen Durchmesser — sie erscheinen im Querschnitt gegen die Jahresringgrenze in steigendem Maße abgeplattet — sondern auch durch erheblich dickere Wände und demgemäß weit engeren Lichtraum (siehe Abb. 4). Zwei Umstände wirken also zusammen, um den Stoffgehalt (die Wandmasse) und damit die Dichte im Spätholz zu erhöhen: die Vermehrung der Zellenzahl und die Zunahme der Wanddicke. Bei den Laubhölzern dagegen ist mit wenigen Ausnahmen nur eine jener Ursachen, die Abplattung der Spätholzzellen, wirksam

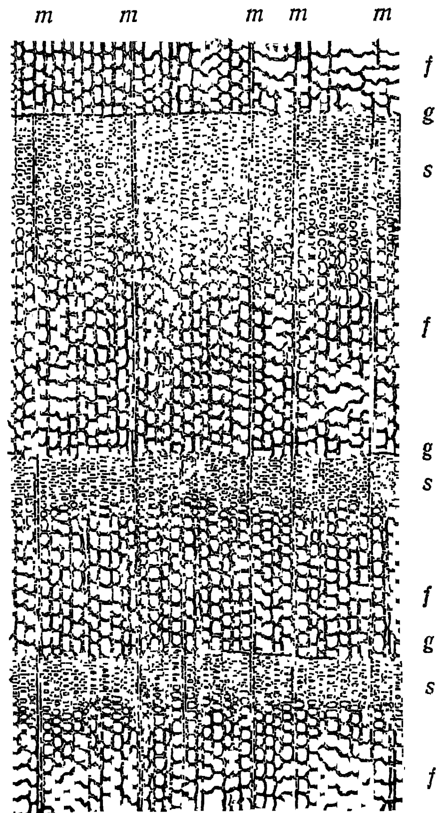


Abb. 4. Querschnitt aus dem Stammholz der Weißtanne (Abies pectinata), 25 mal vergrößert. *gg* Grenzen von Jahresringen, *ff* Frühholz, *ss* Spätholz, *mm* Markstrahlen. (Nach Hempel und Wilhelm.)

und dies gewöhnlich in weit geringerer Ausdehnung als bei den Nadelhölzern, indem diese Abplattung sich meist auf eine schmale Zone beschränkt (siehe Abb. 5, bei *gg* und *g′ g′*). Nur ausnahmsweise kommt es auch zu einer Verdickung der Wand der Spätholzzellen. Zur Erhöhung der Dichte des Spätholzes der Laubhölzer trägt aber ganz wesentlich der Umstand bei, daß die Zahl und Weite der Gefäße vom Früh- zum Spätholz abnimmt (vgl. Abb. 5). Diese Abnahme kann allmählich erfolgen oder eine mehr oder weniger unvermittelte sein. Im ersteren,

häufigeren Fall spricht man von zerstreutporigen Hölzern (Beispiele: Buche, Nußbaum, Ahorn, Mahagoni, siehe Abb. 6), während man Hölzer, bei denen die weiten Gefäße des Frühholzes eine auffällige, gegen den übrigen, die engeren Gefäße

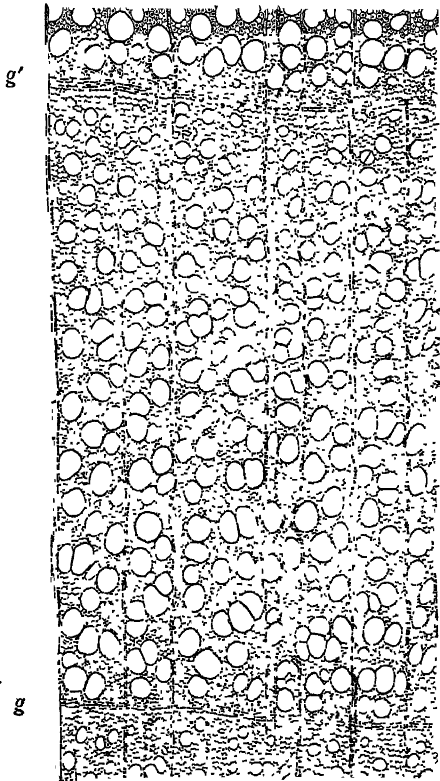


Abb. 5. Querschnittsansicht des Holzes der Rotbuche (Fagus silvatica), 50 mal vergrößert, an einer zwischen zwei breiten Markstrahlen befindlichen Stelle. Bei *gg* und *g' g'* Grenzen eines Jahresringes. (Nach Hempel und Wilhelm.)

enthaltenden Teil des Jahresringes abgesetzte Zone bilden, als ringporig zu bezeichnen pflegt (Beispiele: Ulme, Esche, viele Eichen, siehe Abb. 7). Eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Gruppen nehmen Hölzer ein, bei denen, wie z. B. bei der Kirsche, die Weite der Gefäße vom Früh- zum Spätholz zwar allmählich sinkt, die Zahl der Gefäße aber im Frühholz eine auffällig große ist, so daß dieses eine merklich lockere Beschaffenheit erhält.

Die Breite der Jahresringe ist nicht nur bei verschiedenen Hölzern, sondern auch bei der nämlichen Holzart sehr ungleich und hängt vorwiegend von den Umständen ab, unter denen das Holz erwächst. Je günstiger diese sind, um so breiter werden die Jahresringe ausfallen — innerhalb der durch die Eigenart des Holzes und die Dauer der Vegetationszeit bestimmten Grenzen. Im allgemeinen gilt bei den Nadelbäumen das schmalringige, bei den Laubbäumen das breiterringige Holz als das bessere, technisch wertvollere.

Die Form der Jahresringe kann verschieden sein, insofern diese entweder gleichmäßig gerundet oder gröber oder

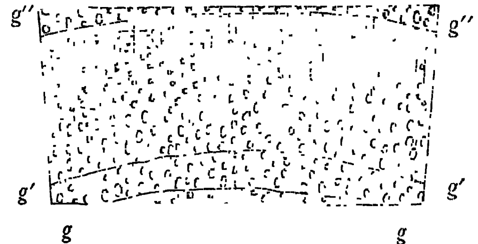


Abb. 6. Querschnittsansicht des zerstreutporigen Holzes vom Nußbaum (Juglans regia), 3 mal vergrößert. Bei *g*, *g'*, *g''* Grenzen von Jahresringen; in diesen nehmen Zahl und Weite der Gefäße vom Früh- zum Spätholz allmählich ab; in letzterem feine Querzonen von Strangparenchym. (Nach R. Hartig.)

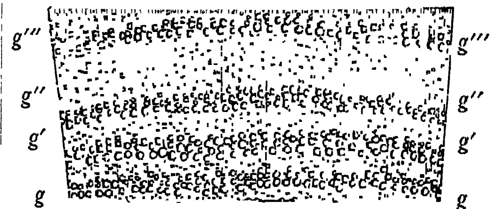


Abb. 7. Querschnittsansicht des ringporigen Holzes der Esche (Fraxinus excelsior), 3 mal vergrößert. *g*—*g'''* Grenzen von Jahresringen; jeder von diesen beginnt mit auffallend weiten Gefäßen, auf welche unvermittelt erheblich engere folgen. (Nach R. Hartig.)

feiner wellig erscheinen, letzteres z. B. bei der Weißbuche, häufig bei den zypressenartigen Nadelhölzern und im höchsten Grade bei allen Maserhölzern, wo die normale Anordnung der Zellen, Gefäße und Markstrahlen durch Verbiegungen dieser Bestandteile weitgehende Störungen erlitten hat, die aber der tangentialen Schnittfläche des Holzes ein oft sehr gefälliges Aussehen geben.

Bei Tropenhölzern zeigt der Querschnitt — mitunter allerdings erst unter der Lupe — nicht selten gleichfalls Abgrenzungen, die an Jahresringe erinnern und auf einen

zeitweisen Stillstand der Verdickung des Holzkörpers hinweisen. Solche Unterbrechungen im Dickenwachstum sind dort aber selbstverständlich nicht durch den Wechsel warmer Sommer mit kalten Wintern bedingt, ihre Ursache wird vielmehr in der Aufeinanderfolge von Regen- und Trockenzeiten und einer mit den letzteren verbundenen vorübergehenden Hemmung des Zuwachses zu suchen sein, dürfte vielleicht auch mit der bei manchen Tropenbäumen eintretenden auffälligen Erscheinung des Laubfalles vor dem Blühen zusammenhängen. Unter den hierhergehörigen Hölzern zeigt das vom in Indien und auf Java einheimischen Teakbaum den deutlichsten Ringbau.

In dem nach der Länge angeschnittenen Holzkörper entsprechen den Jahresringen, beziehentlich ihren Früh- und Spätholzzonen, miteinander abwechselnde, minder dichte und dichtere Längsstreifen. Man kann sich einen solchen Holzkörper aus übereinandergestülpten und miteinander verwachsenen Holzzylindern oder eigentlich Hohlkegeln gebildet denken. Jeder Hohlkegel erscheint im Querschnitt als Jahresring und ist so dick wie dieser breit.

6. Bei vielen Holzgewächsen erscheint der innere, ältere Teil des Holzkörpers auffallend dunkler gefärbt als der äußere, jüngere. Man unterscheidet diesen dann als Splint von dem inneren Kern und zählt das betreffende Holz zu den Kernhölzern. Fehlt jedoch diese Verschiedenheit, zeigt das Holz vielmehr durch seine ganze Masse, also auch im Inneren, ein gleichmäßig helles Aussehen, wie es bei Kernhölzern dem Splint eigen ist, so nennt man jenes ein Splintholz (Beispiele: Tanne, Fichte, Birke, Ahorn). Aber auch bei den meisten Splinthölzern ist der innere, ältere Teil im lebenden Baum erheblich wasserärmer, also trockener als der äußere. Diese Ungleichheit, bei der Fällung sehr merklich, verliert sich späterhin in dem Maß, als der anfänglich größere Wassergehalt in dem meist unter Rißbildung schwindenden Splinte abnimmt.

Bei den Kernhölzern kann der Umfang, die „Mächtigkeit“ des Kernes und die von dieser abhängende Breite des Splintes sehr verschieden sein. Beide stehen naturgemäß in entgegengesetztem Verhältnis. Je mächtiger der Kern, um so schmäler der Splint und umgekehrt. Manche Hölzer, z. B. das der Eibe, Lärche, vieler Eichen, des Schotendorns, das Grenadilleholz, haben nur schmalen Splint, bei anderen Arten, z. B. dem Holz der Eschen und der Hickorybäume, ist die Mächtigkeit des Kernes gering. Diese Erscheinungen hängen mit dem früheren oder späteren Beginn der Kernbildung zusammen. Je bälder die Verkernung sich einstellt, desto weiter wird sie gegen den Splint vordringen können.

Splint und Kern grenzen sich meist scharf gegeneinander ab (sehr auffällig z. B. im afrikanischen Grenadilleholz) und im Querschnitt erscheint jener in der Regel gleichmäßig gerundet.

Die Färbung des Kernes ist sehr verschieden. Am häufigsten heller oder tiefer braun, in wechselnden Tönen: gelblich bis gelbbraun, rötlich bis rotbraun, kastanienbraun, graubraun, grünlichbraun, schwarzbraun. Rotes Kernholz haben z. B. die Eibe, die Lärche, die virginische und die Florida-„Zeder“, die Baumhasel, die Felsenkirsche („Türkische Weichsel“), die verschiedenen „Rothölzer“, so das „Redwood“ Kaliforniens, das Fernambukholz, das Kaliaturholz u. a.; rosenroten Kern zeigen verschiedene „Rosenhölzer“. Hellviolett ist der Kern im Fliederholz, dunkelviolett im Palisanderholz und Amarantholz, grünlich beim Tulpenbaum, glänzend goldgrün beim Perückenstrauch, blau bei manchen „Königshölzern“, schwarz bei den Ebenhölzern. Die tiefsten, dunkelsten Farbentöne finden sich bei Tropenhölzern. Zuweilen erscheint der Kern ungleichmäßig gefärbt, abwechselnd heller und dunkler gezont, „gewässert“, so nicht selten beim Nußbaum, stets bei den schon erwähnten Rosenhölzern, beim Ölbaum, in eigenartiger Weise beim Lettern- oder Schlangenholz usw. Dunkleren Längsstreifen des Kernholzes entspricht zuweilen eine zierliche Zeichnung der Querschnittsfläche, so z. B. im Zirikotaholz. Bei regelmäßiger Anordnung, wie z. B. im Kokusholz, erinnern solche Streifen an das Spätholz von Jahresringen.

Auch Splinthölzer können in ihrer ganzen Masse eine eigenartige Färbung zeigen. So ist z. B. das Holz beim Spindelbaum und Buchsbaum gleichmäßig hellgelb.

Die Kernbildung oder Verkernung beruht auf dem Auftreten besonderer Stoffe im Inneren sowie in den Wänden der Holzzellen und Gefäße. Diese „Kernstoffe“ können verschiedener Natur sein: harzartig, gerbstoffartig, gummiähnlich. Meist sind sie von Farbstoffen begleitet; diese finden in manchen Fällen, so bei den tropischen Farbhölzern, bekanntlich technische Verwendung. Das australische Talgholz (Tallow-wood) enthält auch fettes Öl. Oft finden sich verschiedenartige Kernstoffe nebeneinander in demselben



Holze, wenn auch nicht immer in den nämlichen Zellen.

Die Erfüllung der Zellen und Gefäße mit Kernstoffen kann mehr oder weniger reichlich sein. Völlige Verstopfung der Gefäße durch Kernstoffe findet sich bei einigen tropischen Laubhölzern, wo jene im Querschnitt auch unter der Lupe nicht als Poren, im Längsschnitt nicht als Furchen, hier vielmehr als meist glänzende Längsstreifen, dort als dichte Pünktchen erscheinen. So z. B. beim Kokus- und

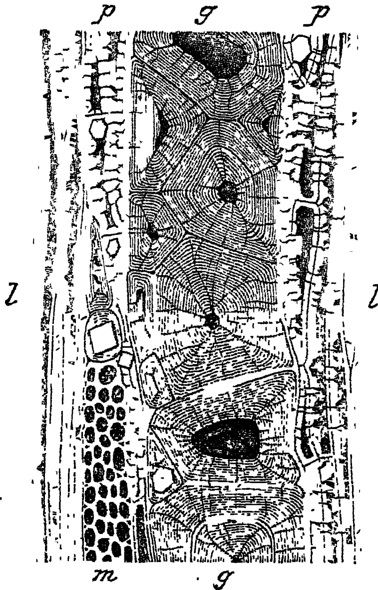


Abb. 8. Lettern- oder Schlangenholz im Tangentialschnitt, 150mal vergrößert. *gg* ein von sehr dickwandigen „Thyllen" erfülltes Gefäß, bei *l* Holzfasern, bei *p* Strangparenchym, bei *m* ein Markstrahl. Alle Zellen enthalten (rotbraunen) Kernstoff, am Holze selbst erscheinen alle Zellwände gelbbraun. Die weißen, rhombischen bis sechseckigen Stellen unter *p* und über *m* bedeuten Kristalle von Kalziumoxalat. (Nach der Natur gezeichnet von Wilhelm.)

beim Kokoboloholz, beim Pockholz u. a. Andererseits können bei Laubhölzern Kernstoffe im Inneren der Gefäße auch fehlen und nur in den Wänden dieser auftreten. Dann aber sind die Gefäße meist durch Füllzellen, „Thyllen", verstopft, die als Ausstülpungen nächst benachbarter Parenchymzellen durch dünne Stellen, „Tüpfel", der gemeinsamen Scheidewand, in das Innere des Gefäßes gedrungen sind. Meist haben sie dünne, zuweilen aber auch derbere Wände und beim Schlangen- oder Letternholz erscheinen sie als „Steinzellen" mit sehr dicken, oft nur einen winzigen Innenraum übrig lassenden Wänden, die eine zierliche konzentrische Schichtung aufweisen und von engen „Tüpfelkanälen" durchsetzt sind (siehe Abb. 8). Das genannte tropische Laubholz zeigt aber auch, daß Thyllenbildung und Kernstoffablagerung einander nicht unbedingt ausschließen, denn wir finden solche hier im Innenraum der aus Thyllen entstandenen Steinzellen. Für die Unabhängigkeit beider Vorgänge voneinander spricht auch die Tatsache, daß die Gefäße mancher Laubhölzer, wie z. B. die des Schotendorns, schon im Splint durch Thyllen verstopft werden.

Da die Verkernung den Substanzgehalt des Holzes erhöht, muß das normale, gesunde Kernholz notwendig dichter und infolgedessen auch schwerer sein, als das trockene Splintholz; im frischen, wasserreichen Zustande ist dieses überdies leichter der Verderbnis durch Pilzwucherung (Stockigwerden!) ausgesetzt. So bildet bei den Kernhölzern der Kern den wertvollsten, oft allein genutzten Teil des Holzkörpers.

Mitunter treten auch im Innern von Splinthölzern Verfärbungen auf, die an echte Kernbildungen erinnern, sich von diesen aber meist durch ungleichmäßige Ausbreitung und regellose Begrenzung unterscheiden. Derartige „falsche" Kerne gehen gewöhnlich von Faulstellen an den Ästen, dem Stamme oder den Wurzeln aus.

Unter dem Einfluß der Luft und des Lichtes pflegen sich die Kernfärbungen zu vertiefen, mitunter auch zu verandern. So ist z. B. der sattviolette Ton des Amarantholzes auf dessen frischen Schnittflächen noch nicht vorhanden, vielmehr erscheinen diese zunächst braun. Im Gegensatz hierzu wird das schöne Rot des frischen Eibenkernes an der Luft allmählich unscheinbar, bräunlich. Zuweilen wird die Kernfärbung durch die Einwirkung der Luft überhaupt erst hervorgerufen, so z. B. im Holz der gemeinen Kiefer und angeblich bei den Ulmen. Der Splint dunkelt an der Luft und am Licht gleichfalls mehr oder weniger nach, was im allgemeinen auch von den Splinthölzern gilt. Frisches Erlenholz färbt sich an Schnittflächen rot, wie es die Stümpfe gefällter Bäume oft recht auffällig zeigen.

7. Manche Hölzer besitzen einen eigenartigen Duft, der auf der Gegenwart flüchtiger Stoffe beruht, an Flächen, die der Luft ausgesetzt sind, allmählich abnimmt oder ganz verschwindet, bei Herstellung frischer Schnittflächen aber sofort wieder auftritt. So duftet z. B. das Holz der Kiefern nach Terpentin, aroma-

tisch das Holz der Wacholderarten, der Zypressen, der verschiedenen „Zedern“ und besonders kräftig das weiße oder gelbe Santelholz Ostindiens, nach „Veilchenwurzel“ das Veilchenholz, nach Rosen manches Rosenholz, fenchelartig das bei uns wohl nur arzneilich verwendete Sassafrasholz usw. Bekannt ist der eigenartige Duft der aus Pockholz („lignum sanctum“) gefertigten Kegelkugeln. Das Nießholz des Kaplandes reizt seine Bearbeiter zum Niesen und auch an „Stinkhölzern“ fehlt es dort wie in Südamerika nicht. Solche Düfte tragen selbstverständlich zur Kennzeichnung der betreffenden Hölzer bei.

Nur wenige Hölzer sind durch einen bemerkenswerten Geschmack ausgezeichnet. Süßlich schmecken das Blutholz und das rote Santel- oder Kaliaturholz, bitter das „Zedernholz“ Westindiens und die gleichfalls südamerikanischen „Bitterhölzer“ der Apotheken.

8. Eigenart der Nadelhölzer. Die Eigenart der von Nadelbäumen abstammenden Hölzer liegt in dem sehr deutlichen Ringbau mit scharf hervortretenden, meist gelblichen oder rötlichen Spätholzzonen, in der Unkenntlichkeit der Markstrahlen (s. 2) im Quer- wie im tangentialen Längsschnitt — im radialen Längsschnitt bilden die Markstrahlen eine mehr oder minder deutliche, glänzende Querstreifung — und in der für das freie Auge fast ausnahmslos mangelnden „Nadelrissigkeit“ der Längsschnittflächen infolge steten Fehlens von Gefäßen (vgl. 4). Aus dieser Ursache zeigt sich auf der glatten Querschnittsfläche das Holz der Nadelbäume im Gegensatz zu dem der Laubbäume bei Betrachtung mit einer schärferen Lupe gleichmäßig porös. Etwa vorkommende Harzgänge (s. 4) vermögen wegen ihrer vergleichsweisen Spärlichkeit diesen Eindruck nicht zu stören und ebensowenig im Längsschnitt Nadelrissigkeit vorzutäuschen.

10. Der innere Bau der Nadelhölzer ist sehr einfach, die Anordnung sehr regelmäßig. Die Grundmasse (s. 2, letzter Absatz) besteht in manchen Fällen (Eibe, Kaurifichte) nur aus Tracheiden, meist nehmen aber auch zylindrische Parenchymzellen (s. 3b), zu Längsreihen verbunden, am Aufbau der Grundmasse teil, freilich in sehr bescheidenem Maße, so daß die Menge der Tracheiden stets bedeutend überwiegt.

Die Tracheiden der Grundmasse sind im Umfang rundlich oder vier- bis sechsseitig und zeigen unter dem Mikroskop auf ihren radialen, den Spiegelflächen des Holzkörpers parallelen Wandseiten (seltener und nur im Spätholz auch auf den anderen) große Hoftüpfel (siehe Abb. 3, bei *H*). Diese bilden meist nur eine Längsreihe, seltener stehen sie zu mehreren quer nebeneinander, wie z. B. im kalifornischen Rotholz („Redwood“) oder bei der Kaurifichte. Zuweilen besitzt die Innenseite der Tracheidenwand auch zierliche schmale, schief ansteigende, schraubenartig ringsum laufende Querleistchen (Eibe, Douglastanne). In der Längsrichtung des Holzkörpers stehend, sind diese Tracheiden, wie der Querschnitt bei hinlänglicher Vergrößerung zeigt (vgl. Abb. 4), in sehr regelmäßige radiale Reihen geordnet. In diesen nimmt in jedem Jahresring der radiale Durchmesser der aufeinanderfolgenden Tracheiden vom Früh- zum Spätholz ab, die Wanddicke dagegen zu, wodurch der schon früher hervorgehobene beträchtliche Dichtenunterschied zwischen beiden Zonen des Jahresringes zustande kommt. Je nachdem jener mehr unvermittelt oder mehr allmählich eintritt, wird das Spätholz gegen das Frühholz schärfer oder weniger scharf abgesetzt erscheinen und der durch den Wechsel von Früh- und Spätholz im Längsschnitt des Holzkörpers entstehende Flader kräftiger oder schwächer sein.

Die Tracheiden enthalten, solange sie der Wasserleitung dienen, nur Wasser neben aus diesem ausgeschiedener Luft, im toten Holz nur Luft oder, bei eingetretener Kernbildung, auch Harz. Nicht selten durchtränkt das letztere dann auch die Wände, so daß das Holz verkient erscheint. In manchen Fällen, so im kalifornischen Rotholz, wird das Harz durch gerbstoffartigen Inhalt vertreten.

Die besprochenen Verbände von Parenchymzellen fügen sich meist vereinzelt in die Reihen der Tracheiden ein. Bei der Tanne und den echten Zedern sehr spärlich und auf die Grenzschichten der Jahresringe beschränkt, sind sie, mit Bevorzugung des Spätholzes, etwas zahlreicher und gleichmäßiger im Jahresring verteilt bei den Wacholderarten, den echten Zypressen, der schon erwähnten Sumpfzypresse („Cypress“) und dem Rotholz Kaliforniens. Bei Gegenwart von Harzgängen, so im Holz der Fichten, der Douglastanne, der Lärchen und Kiefern, umringen sie jene in geschlossener Schicht und bilden so das „Epithel“ (griech. = die von Zellen gebildete Auskleidung einer inneren Leibeshöhle in übertragenem Sinne!) der Harzgänge. Größe, Weite und Wanddicke der Epithelzellen zeigen bei den genannten Gattungen Verschiedenheiten. Das Epithel kann ferner ein- oder mehrschichtig sein. Letz-

teres ist bei den Kiefern der Fall, weshalb hier die Harzgänge, von deren Auftreten und Erscheinung in der Grundmasse schon früher die Rede war, meist sehr in die Augen fallen, besonders auf Längsschnittflächen.

Die Parenchymzellen der Grundmasse umschließen im wasserleitenden Holz lebendes Protoplasma (s. 3 b) und pflegen in dieses bei Eintritt der Vegetationsruhe Stärke einzulagern. Im Kern ist das Protoplasma abgestorben, die Zellen enthalten dann häufig gelblichbraunen bis roten, gummiähnlichen, aber im Wasser unlöslichen Inhalt, meist in Tropfen oder Stücken, die wie aus anfangs flüssigem Zustande erstarrt aussehen.

Die Erkennung in der Grundmasse vorhandener Harzgänge ist nur auf glatten, sorgfältig hergestellten Schnittflächen möglich. Auf Querschnitten erscheinen diese Harzgänge als feine, vorwiegend im Spätholz der Jahresringe auftretende, meist helle Pünktchen (Poren), im Längsschnitt als mehr oder weniger auffällige, mitunter erst bei aufmerksamer Betrachtung des in der Längsrichtung gegen den Lichteinfall geneigten Holzstückes bemerkbare Streifchen. Bei harzgangführenden Nadelhölzern, am häufigsten bei der Fichte, mitunter vorkommende Harzgallen sind linsenförmige, in der Längsrichtung des Holzkörpers liegende, harzerfüllte Hohlräume, die im Querschnitt sowie im radialen Längsschnitt als meist schmale, nach außen schwach gewölbte Spalten erscheinen, deren Länge einige Zentimeter erreichen kann.

Die Markstrahlen der Nadelhölzer, mit wenigen Ausnahmen nur aus Parenchymzellen zusammengesetzt, bestehen oft nur aus wenigen Zellreihen und sind fast immer einschichtig (s. 2). Mehrschichtige Markstrahlen (mit innerem Harzgang) finden sich, neben weit zahlreicheren einschichtigen, nur im Holz der Fichten, der Lärchen, der Douglastanne und der Kiefern. Bei diesen Hölzern, sowie bei denen der echten Zedern (und der bis jetzt noch nicht auf den europäischen Holzmarkt gelangten Hemlockstannen) beteiligen sich am Aufbau der Markstrahlen neben (der Menge nach meist überwiegenden) Parenchymzellen auch zylindrische, mit Hoftüpfeln versehene Tracheiden, im Hinblick auf ihre Lagerung Quer- oder Markstrahltracheiden benannt. Sie bilden die obere und untere Kante solcher Markstrahlen, nur ausnahmsweise auch die eine oder andere der inneren Zellreihen, und sind zuweilen durch auffälligen Bau ihrer Wand ausgezeichnet. Diese zeigt z. B. bei manchen Kiefern, so auch bei der gemeinen und bei der Pitchpine, ins Innere vorspringende, aus breitem Grunde keilförmig verschmälerte, im Radialschnitt zackenförmige Querleistchen. Bei der mikroskopischen Unterscheidung der Nadelhölzer spielt der Bau der Markstrahlen eine sehr wesentliche Rolle.

Die Parenchymzellen der Markstrahlen verhalten sich im allgemeinen wie die der Grundmasse. Bei kernbildenden Hölzern enthalten sie in den nicht mehr wasserleitenden Jahresringen gewöhnlich Harz, mitunter auch Gerbstoff oder gummiähnliche Körper.

Wegen des Gehaltes an flüchtigen Stoffen besitzt das Kernholz mancher Nadelbäume einen oft sehr bezeichnenden Duft. Dies nicht nur bei Hölzern mit Harzgängen, so bei den Kiefern, sondern auch bei harzganglosen, wie den echten Zedern, vielen Zypressen und den Wacholderarten. Der dem bekannten Bleistiftholze („Virginische Zeder") seinen aromatischen Duft erteilende Zedernkampfer schießt an Hirnflächen frisch gefällter Stämme in feinen Kristallnadeln an, die das Kernholz bläulich bereift erscheinen lassen. In ihrer Verschiedenheit bieten diese Düfte ein nicht zu unterschätzendes Erkennungsmerkmal, besonders für die sonst kaum oder nicht zu unterscheidenden Hölzer mancher zypressenartiger Nadelbäume. Über ihr Verschwinden und Wiederauftreten wurde schon in 7 gesprochen.

9. Eigenart der Laubhölzer. Alle für uns in Betracht kommenden Hölzer von Laubbäumen sind von denen der Nadelbäume unterschieden durch den Besitz von Gefäßen, deren Entstehung und Beschaffenheit schon in 4 besprochen wurden. Dort ist auch der ungleichen Weite dieser Gebilde gedacht und das allgemeinste über die Verteilung im Jahresring und den Unterschied zwischen „ringporigen" und „zerstreutporigen" Laubhölzern mitgeteilt worden.

Auf der glatten Querschnittsfläche eines Laubholzes zeigen sich die Gefäße entweder schon dem freien Auge als deutliche Poren oder können erst mit der Lupe als solche unterschieden werden. Unter dieser, wie auch im Mikroskop (vgl. Abb. 5), erscheint die Hirnfläche eines Laubholzes im Gegensatz zu der eines Nadelholzes stets ungleichmäßig porös, falls die Gefäße nicht etwa durch Füllzellen oder Kernstoffe verstopft sind (s. 6).

Im Längsschnitt sind die Laubhölzer meist an der durch die Gefäße verursachten derberen oder feineren Nadelrissigkeit (s. 4) zu erkennen. Diese wird nur dann unmerklich, wenn entweder die Gefäß-

weite sehr gering ist, wie z. B. bei den Buchshölzern, im Holz der Apfelfrüchtler und mancher Ölbaumgewächse, oder wenn eine Verstopfung der Gefäße erfolgte.

Die gegenseitige Abgrenzung der Jahresringe ist bei den Laubhölzern der gemäßigten Zonen im allgemeinen weniger scharf als bei den Nadelhölzern. Wie sie erfolgt, wurde in 5 schon mitgeteilt. Bei vielen überseeischen Arten sind Jahresringe überhaupt nicht erkennbar.

Die Markstrahlen der Laubhölzer sind bei manchen Arten, so z. B. im Holz der Weiden, Pappeln, der Roßkastanie, des Spindelbaumes ausschließlich oder, wie z. B. im Pockholz, roten Santelholz, im Holz vieler Fieberheilbäume (Eukalyptusarten), bei manchen Ebenhölzern, überwiegend einschichtig (vgl. 2). Dann können sie mit freiem Auge nur im radialen Längsschnitt des Holzkörpers wahrgenommen werden und erscheinen im Querschnitt auch unter der Lupe meist sehr fein. Die meisten Laubhölzer aber haben entweder ausschließlich oder doch vorwiegend mehrschichtige Markstrahlen und diese sind nicht selten auf allen Schnittflächen, also auch im Querschnitt und tangentialen Längsschnitt, ohne weiteres sichtbar, zuweilen sehr auffällig (vgl. 2). Übrigens können auch mehrschichtige Markstrahlen in diesen beiden Ansichten eines Laubholzes für das freie Auge unkenntlich bleiben.

Bei einigen Arten, so im Holz der echten Erlen, der Haseln und der Weißbuche (Hagebuche) treten die schmalen, meist ein- bis dreischichtigen Markstrahlen, einzeln im Quer- wie im Tangentialschnitt unkenntlich, stellenweise zu mehreren dicht zusammen. Hierdurch entstehen im Querschnitt der genannten Hölzer helle Streifen (siehe Abb. 9), die als „unechte" oder „falsche" breite Markstrahlen bezeichnet wurden und denen im Tangentialschnitt mehr oder minder auffällige Längsstreifen, im Radialschnitt oft ansehnliche Spiegel entsprechen.

Von dem wesentlich durch die Anordnung der Markstrahlen bedingten „stockwerkartigen Aufbau" mancher überseeischer Hölzer war schon in 2 die Rede.

10. Der innere Bau der Laubhölzer ist ungleich mannigfaltiger als der der Nadelhölzer.

Die Grundmasse enthält Gefäße und fast immer Strangparenchym (s. 3 b). Außerdem besteht sie meist aus Libriformfasern (s. 3 b), oft von beträchtlicher Wanddicke, oder aus solchen und aus Tracheiden („Fasertracheiden") oder auch nur aus den letzteren, wie z. B. im Holz der Apfelfrüchtler und der Kirsch- und Pflaumenbäume, nur selten ganz oder zum Teil aus Parenchymfasern (s. 3b). Stets fällt den Fasern der Hauptanteil an der Zusammensetzung der Grundmasse zu, die Gefäße und das Strangparenchym erscheinen der Fasermasse gleichsam eingesetzt.

Auch im Holzkörper der Laubbäume sind die Zellen anfangs in radiale Reihen geordnet. Durch die Ausbildung der Gefäße, die stets mit oft sehr erheblicher Erweiterung der zu diesen vereinigten Zellen verbunden ist, werden aber die benachbarten Zellen aus ihrer ursprünglichen Lage verschoben, so daß jene Anordnung mehr oder weniger verloren geht, sich oft nur in den äußeren Schichten des Spätholzes noch erhält (vgl. Abb. 5 bei *g* und *g'*).



Abb. 9. Unechte breite Markstrahlen (*m'*) in der Querschnittsansicht der Weiß- oder Hagebuche, Carpinus Betulus, 3 mal vergrößert. (Nach R. Hartig.)

Die Verteilung der Gefäße und des Strangparenchyms im Holzkörper ist verschieden und führt bei manchen Hölzern zu eigenartigen und oft sehr zierlichen Zeichnungen der Querschnittsfläche, läßt häufig auch die Tangentialfläche schön „gefladert" erscheinen. Das Zustandekommen solcher Zeichnungen beruht auf der Dünnwandigkeit des Strangparenchyms und auf dem Umstand, daß die Weite der Gefäße die der benachbarten Zellen stets übertrifft. Dadurch wird dort, wo dünnwandige Zellen oder wo Gefäße, in Reihen oder Gruppen vereinigt, von dickwandigen Fasern umgeben sind, ein auffallender Unterschied in der Dichte des Holzkörpers hervorgebracht, jene Reihen und Gruppen erscheinen meist hell auf dunklem Grunde (die zugehörigen Abbildungen zeigen den Sachverhalt in entgegengesetzter Weise, nämlich die Grundmasse hell, die Zeichnung dunkel).

Die Gefäße sind entweder ziemlich gleichmäßig verteilt oder in Reihen geordnet oder zu rundlichen Gruppen zusammengestellt. In beiden letzteren

Fällen zeigt das querdurchschnittene Holz oft schon dem freien Auge helle Streifchen oder Pünktchen. Verlaufen jene radial, sind sie dabei nach außen verbreitert, etwa auch verzweigt und geschlängelt, so heißt das Holz „geflammt“ (Beispiele: Eiche, Edelkastanie, siehe Abb. 10). Durch die Anordnung der engeren Gefäße in Querreihen und eine hierdurch bedingte zierliche wellige Querstreifung ist das im übrigen ringporige Holz der Ulmen ausgezeichnet (vgl. Abb. 11).

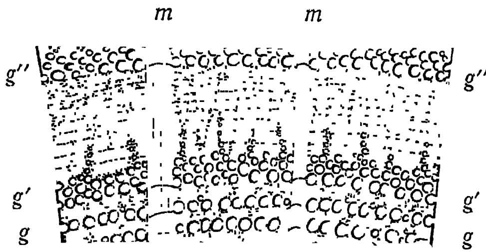


Abb. 10. Querschnittsansicht des (ringporigen) Holzes der Stieleiche (Quercus pedunculata), 3 mal vergrößert. Bei *g—g''* Grenzen von Jahresringen, bei *m* breite Markstrahlen. Außerhalb der weiten Gefäße des Frühholzes bilden die engeren Gefäße radiale Streifchen, zwischen diesen erscheinen linienförmige Querreihen von Strangparenchym, beides am deutlichsten zwischen g' und g''. (Nach R. Hartig.)

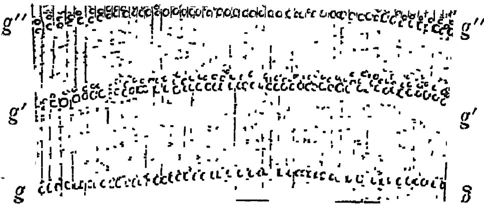


Abb. 11. Querschnittsansicht des (ringporigen) Holzes von Ulmen (Ulmus), 3 mal vergrößert. Bei *g—g''* Grenzen von Jahresringen. Außerhalb der weiten Gefäße des Frühholzes bilden die engeren Gefäße zierliche, wellige Querstreifen. (Nach R. Hartig.)

Das Strangparenchym begleitet gewöhnlich die Gefäße und ist dann bei besonderer Anordnung dieser, an der Bildung der erwähnten Streifen und Pünktchen mitbeteiligt. Mitunter umlagert es die einzelnen Gefäße oder Gefäßgruppen in mehrfacher Schicht und veranlaßt so im Querschnitt die Erscheinung heller inselartiger oder zu Querstreifen gedehnter Fleckchen (vgl. Abb. 12). Es kann aber auch in breiten mehrschichtigen ·uerzonen auftreten, die die Gefäße einseitig umfassen oder sie ganz in sich aufnehmen. Solch ansehnliche Entwicklung zeigt es namentlich bei Hölzern hülsenfrüchtiger, zur Familie der Leguminosen gehörender Bäume aus wärmeren Ländern (siehe Abb. 13). Das Strangparenchym ist jedoch nicht immer an die Gefäße gebunden. Häufig tritt es auch unabhängig von diesen auf, vereinzelt oder in lockeren Reihen, die im Querschnitt schon für das freie Auge oder doch unter der Lupe als feine Querstreifchen erscheinen, wie z. B. im Holz des Nußbaumes, der Hickorybäume, der Weiß- oder Hagebuche, der Eiche (vgl. Abb. 6, 9, 10).

Von der Wandbeschaffenheit und dem Inhalt der Tracheiden und des

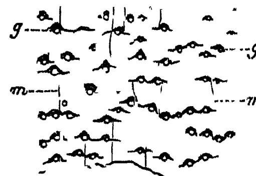


Abb. 12. Querschnittsansicht des Amarantholzes (Copaifera bracteata), 3 mal vergrößert. Jedes Gefäß (*g*) außen von einer (dunkel dargestellten) Parenchymschichte umsäumt. *m* Markstrahlen. (Nach Wiesner.)

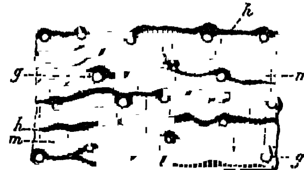


Abb. 13. Querschnittsansicht des roten Santelholzes (Pterocarpus santalinus), 3 mal vergrößert. Die Gefäße (*g*) liegen an breiten, quer verlaufenden Parenchymschichten (*h*). *m* Markstrahlen. (Nach Wiesner.)

Strangparenchyms gilt in der Hauptsache das bei den Nadelhölzern Gesagte auch für die Laubhölzer. Die Tracheiden bleiben hier kürzer und schmäler als die der Nadelhölzer, zeigen übrigens neben (entsprechend kleineren) Hoftüpfeln mitunter auch die dort näher beschriebenen ringsum laufenden Wandleistchen. Im Strangparenchym mancher Laubhölzer finden sich, vereinzelt oder reichlicher, große Kristalle, seltener Drusen, von oxalsaurem Kalk. Bezüglich der Libriform- und der Parenchymfasern und der Gefäße ist dem betreffenden Inhalt der Abschnitte 3 und 4 hier nichts Wesentliches beizufügen. Die Gefäßwände tragen besonders dort, wo benachbarte Gefäße

oder Tracheiden angrenzen, meist mehrere bis viele Längsreihen von Hoftüpfeln; diese sind zuweilen, so bei den Gefäßen der Birke und der Mahagonihölzer, überaus klein und zahlreich. Auch nach innen vorspringende Wandleistchen sind bei Gefäßen nicht selten. Über die Verstopfung von Gefäßen durch Füllzellen siehe 6. Außer den dort genannten Kernstoffen kann in einzelnen Gefäßen mancher Hölzer, so z. B. der Ulmen, auch kristallinischer kohlensaurer Kalk oder, wie im Teakholz, amorphe Kieselsäure abgeschieden sein. Dann erscheinen auf der Hirnfläche weiße Pünktchen, in Längsschnitten weiße Streifchen, wie sie mitunter auch durch kristallhaltiges Strangparenchym hervorgebracht werden, so z. B. in dem aus Neusüdwales nach Europa gelangenden Holz des Schirmbaumes, Terminalia Catappa. Weißlicher Inhalt in Gefäßen kann übrigens auch organischer Natur sein, so z. B. im Holz des Maulbeerbaumes.

Keines der hier in Betracht kommenden Laubhölzer enthält in seiner Grundmasse denen der Nadelhölzer vergleichbare Harzgänge (siehe auch 4.). Überhaupt sind harzartige Kernstoffe bei den Laubhölzern weniger allgemein als bei den Nadelhölzern.

Bei einigen Laubhölzern, so namentlich bei Birken, Erlen, Weiden und Apfelfrüchtlern, aber auch bei der Hasel, dem Feldahorn, manchen Pappeln u. a. treten in der Grundmasse des Holzkörpers nicht selten sog. „M a r k f l e c k c h e n“ oder „Z e l l g ä n g e“ auf. Es sind diesen Benennungen entsprechende, von ihrer Umgebung durch bräunliche oder rötliche Färbung auffallend unterschiedene Stellen, von Zellen gebildet, die denen des Markes im Innern des Stammes und der Äste gleichen. Im Querschnitt erscheinen sie als kurze, den Grenzen der Jahresringe parallele Querstreifchen (siehe Abb. 14), im Radial- oder Tangentialschnitt als schmälere oder breitere Längsstreifen. Meist handelt es sich hierbei um nachträglich durch „Wundparenchym“ ausgefüllte Fraßgänge einer im noch jungen, weichen Holz lebenden Fliegenlarve. (Die Fliege wurde Agromyza carbonaria benannt. Unter „Wundparenchym“ versteht man Neubildungen, die an irgendeiner Stelle der Pflanze infolge von Verletzungen aus benachbarten Parenchymzellen entstehen, indem diese sich durch Teilung vermehren und so die Wundstelle auszufüllen, abzugrenzen oder einzuschließen trachten.) Sie beschränken sich auf den unteren Stammteil (bis zu 2—3 m Höhe) und die älteren Jahresringe.

Die sehr ungleich großen aber sehr übereinstimmend gebauten M a r k s t r a h l e n der Laubhölzer werden nur von Parenchymzellen gebildet, niemals enthalten sie Tracheiden und höchst selten einen weiten, mit besonderem Inhalt erfüllten gangartigen Hohlraum, wie ihn z. B. einzelne Markstrahlen im javanischen Renghasholz besitzen. Die einzelnen Zellen verhalten sich wie die Parenchymzellen der Nadelholz-Markstrahlen (s. 8). In ihnen finden sich zuweilen Kristalle von oxalsaurem Kalk, beim obenerwähnten Renghasholz häufig Kieselkörper.

Eigenartiger D u f t ist bei Laubhölzern im allgemeinen seltener, als bei Nadelhölzern und tritt an Bedeutung hinter andere Kennzeichen meist zurück. Bei dem von Cedrela odorata gelieferten Zuckerkistenholz oder westindischen „Zedernholz“ beugt allerdings der starke aromatische Duft einer Verwechslung mit anderen, ähnlich gebauten und gefärbten aber duftlosen Hölzern vor.



Abb. 14. Querschnittsansicht des Holzes der gemeinen Birke (Betula verrucosa), 3mal vergrößert. (Nach R. Hartig.)

Die Mannigfaltigkeit im Bau der Grundmasse der Laubhölzer weist dem Mikroskop eine wichtige und oft maßgebende Rolle bei der Erkennung und Unterscheidung der einzelnen Arten zu.

II. Der Holzkörper der Palmen. Das Holz der Palmen ist wesentlich anders gebaut, wie das der Nadel- und Laubbäume. Wie dieses aus Zellen bestehend, zeigt es im Querschnitt innerhalb eines meist helleren, weicheren Markes dunklere, ei- oder bohnenförmige oder eckig begrenzte harte, dichte Fleckchen, deren Menge von innen nach außen zunimmt. Sie können gegen den Umfang zu so dicht zusammentreten, daß sie einander nahezu berühren und nur schmale helle Streifen des Markes freilassen (siehe Abb. 15).

Die beschriebenen Stellen entsprechen quer durchschnittenen „Gefäßbündeln“. Unter solchen versteht man strangartige, hier den Holzkörper der Länge nach durchziehende Vereinigungen von Zellen und Gefäßen, die hauptsächlich der Wasser-

und Saftleitung zu dienen haben und bei den Palmen von sehr dickwandigen verholzten Sklerenchymfasern (s. I, 3 a) begleitet werden, die jedes Bündel in geschlossener, vorwiegend nach außen, gegen den Stammumfang hin entwickelter Masse umfassen und so sehr dichte „Bündelscheiden" bilden. An deren

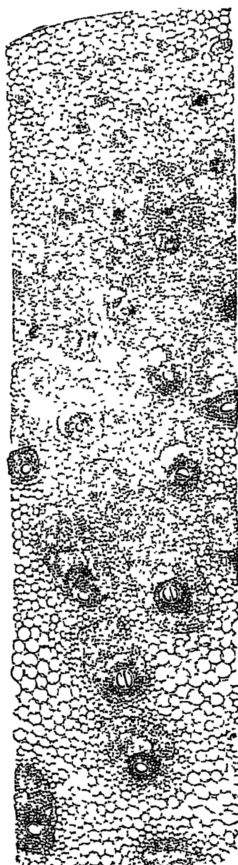


Abb. 15. Ausschnitt aus einem Palmenstamme, Querschnittsansicht, 30 mal vergrößert. Gefäßbündel mit mächtigen Sklerenchymscheiden, oben (im äußeren Stammteile) kleine Sklerenchymbündel. (Nach Drude.)

innerem Rande lassen sich mit der Lupe die eigentlichen Bündel als helle, durch die Gefäße poröse Fleckchen mehr oder weniger deutlich wahrnehmen. Diesen meist tiefgebräunten Sklerenchymscheiden der Bündel verdankt das Palmenholz seine Härte und Festigkeit. Markstrahlen und Jahresringe sind hier ganz ausgeschlossen, ebensowenig kann von Splint und Kern die Rede sein.

Auf Längsschnittflächen eines Palmenholzes bilden die nun in der Richtung ihres Verlaufes getroffenen Bündelscheiden gelb- oder rötlichbraune bis dunkel schwarzbraune, dichte und harte Streifen in dem sehr lichten oder dunkler braunen, unter der Lupe locker, wie gekörnelt erscheinenden Mark. Die Bündel selbst treten mit heller Färbung hervor, die Gefäße verraten sich unter der Lupe als feine Längsfurchen.

In vielen Parenchymzellen der Gefäßbündel und des Markes zeigt das Mikroskop rotbraunen Inhalt, auch die Zellwände sind meist gebräunt. Wegen des sehr charakteristischen Aussehens im Längsschnitt hat man die Palmenhölzer wohl auch als „Stachelschweinholz" oder „Zebraholz" bezeichnet. Letzteren Namen führen übrigens auch einige auf hellerem Grunde dunkelgestreifte Laubhölzer, ohne daß sie im übrigen den Palmenhölzern ähnlich wären. An solche erinnert unter den Laubhölzern in weit höherem Maße das fälschlich auch „Palmyraholz" genannte Vacapouholz.

K. Wilhelm.

II. Zusammensetzung und Eigenschaften des Holzes.

Chemische Zusammensetzung: In der Hauptsache besteht das Holz aus Zellulose und dem sog. Lignin. Außerdem enthält es neben Kohlehydraten immer eine bestimmte Menge Wasser, anorganische Bestandteile, Harze, ätherische Öle u. a. m., s. unten S. 225. Qualitativ läßt sich das Lignin in der verholzten Membran durch eine Reihe von Farbenreaktionen nachweisen, von denen die folgenden am meisten gebräuchlich sind:

1. eine Lösung von schwefelsaurem Anilin färbt gelb,

2. Phlorogluzin-Salzsäure färbt rotviolett (sehr empfindlich!)

Über weitere Ligninreaktionen berichten M. Renker[1]) und F. Czapek[2]); eine tabellarische Übersicht und Zusammenstellung der Ligninreaktionen finden sich in der Zeitschrift f. Farben- und Textilindustrie[3]). Über Bestandteile des Holzes, welche Färbungen hervorrufen, berichten ferner Wichelhaus und Lange[4]), über eine quantitative Reaktion des Lignins vgl. die Arbeit von Benedikt und Bamberger in den Wiener Monatsheften f. Chemie 11, 260.

Die chemische Natur des Lignins ist noch ziemlich unbekannt. Keineswegs ist das Lignin ein einheitlicher Stoff, obwohl Klason das Lignin des Fichtenholzes als ein Kondensationsprodukt von Koniferyl- und Oxykoniferylalkohol betrachtet[5]).

Den eigentlichen farbgebenden Stoff im Lignin will Czapek isoliert und als aromatischen Aldehyd erkannt haben, der dem Vanillin nahe stehen soll und von ihm „Hadromal" genannt worden ist[6]).

Nach Grafe[7]) besteht das Lignin in der Hauptsache aus Brenzkatechin, Methylfurol und Vanillin, nach Ihl enthält es Zimmtaldehyd, Eugenol und Safrol[8]). Tiemann weist darauf hin, daß im Holze vorgebildet Guajakol, Kreosol und Methylkreosol vorkommen[9]).

Es ist versucht worden, das Lignin im Holze dadurch zu ermitteln, daß man durch Hydrolyse den Zelluloseanteil des Holzes in Lösung überführt (Berl. Ber. **1913**, 4201; Chem. Ztg. **1910**, 451; Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **1914**, 177; E. Becker, Dissertation, München, 1918).

Über einen Versuch, den Ligninanteil titrimetrisch zu bestimmen, s. die Dissertation von Friedr. Seidel, Dresden, 1907, „Studien über den Zellulosedarstellungsprozeß". Über Versuche, den Verholzungsgrad mit Phlorogluzin zu messen s. Berl. Ber. **1907**, 3119 und Chem. Ztg. **1907**, 725.

Zur Kenntnis der Verholzung sei schließlich auf die Arbeiten von G. Lange[10]). O. Linde[11]) und ganz besonders auf die Abhandlung von H. Wislicenus[12]) hingewiesen. (Siehe auch Mäule, Das Verhalten der verholzten Membran gegen $KMnO_4$ [Stuttgart 1901] und C. Wurster, Die neueren Reagentien auf Holzschliff und verholzte Pflanzenteile, Berlin, 1900.

Quantitativ überwiegt im Holze die Zellulose, die durchschnittlich reichlich 50% der Holzmasse ausmacht.

Über den genauen Anteil der Zellulose sind wir aber noch keineswegs genügend unterrichtet, da trotz umfangreicher Untersuchungen bis heute noch keine exakte Methode bekannt ist, um den Gehalt des Holzes an Zellulose zu bestimmen. Schwanken doch nach Renker die Resultate bei den verschiedenen Methoden zwischen 43 und 60%.

Für den Ligningehalt der Hölzer gibt A. Cieslar folgende Zahlen an[13]):

Schwarzföhre	39,1%	Fichte	43,8%
Tanne	45,5%	Zirbe	44,3%

während Klason für Fichte die Zahl 28 bis 30% anführt.

Alle Hölzer enthalten stets eine bestimmte Menge Wasser, ferner anorganische Salze, die beim Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben, Eiweißstoffe, Stärke, Dextrin[14]), Zucker, Gummi[15]), Gerb- und Farbstoffe, ätherische Öle u. a. m.

Der Wassergehalt der Hölzer ist nach Standort, Jahreszeit, Boden und Klima sehr verschieden. Frisch geschlagenes, grünes Holz enthält durchschnittlich 45% Wasser, oft auch 50% und mehr, lufttrockenes enthält im Mittel 15%, altes und gut abgelagertes Holz etwa 10%.

Der Aschengehalt der Hölzer beträgt durchschnittlich 0,5%, ist aber häufig noch geringer. Nur bei den in Kultur gezogenen Bäumen (Kirsche, Apfel usw.) steigt der Aschengehalt höher und kann gelegentlich Werte bis zu 3% erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse sind für manche Gegenden die sog. Blutungssäfte einiger Bäume wie der Birke und des Zuckerahorns. Durch Anbohren des Stammes wird im Frühjahr vor Blattausbruch ein Saft gewonnen, der in den Ostseeprovinzen auf Wein (Birkenwein) verarbeitet wird, während in Amerika daraus Zucker gewonnen wird. Nach Mayr[16]) kann dem Zuckerahorn ohne alle Nachteile für den Baum der Zucker entzogen werden, 50% der in Amerika genossenen Süßstoffe sollen vom Zuckerahorn stammen.

In ihrer elementaren Zusammensetzung weichen die verschiedenen Holzarten nur wenig voneinander ab. In runden Zahlen enhalten 100 T. Holz, bezogen auf aschefreies Material 50% Kohlenstoff; 6% Wasserstoff; 42% Sauerstoff und 1% Stickstoff[17]). Auch Laub- und Nadelhölzer zeigen untereinander nur geringe Abweichungen, die meist nur in Beziehung auf den Kohlenstoffgehalt und auch da nur von geringer Bedeutung sind (Laubholz 49,5%, Nadelholz 50,5% C).

Physikalische Eigenschaften. Spez. Gewicht: Da jedes Holz außer der eigentlichen Holzsubstanz immer Wasser und Luft enthält, also alle drei Aggregatzustände vertreten sind, kann streng genommen von einem spez. Gew. der Hölzer gar nicht die Rede sein. Richtiger wäre daher von einem Raumgewicht zu sprechen. Dasselbe kann selbst bei einer Holzart starken Schwankungen unterworfen sein. Der Boden, auf dem das Holz gewachsen ist, der Standort des Stammes, ob nach Norden oder Süden exponiert, ob alleinstehend oder im Bestande gewachsen, Temperatur, Sonnenschein und Feuchtigkeit, sie alle sind von großem Einfluß auf die Güte des Holzes. Trockener und magerer Boden gibt festes und dichtes, feister und nasser Boden leichtes und lockeres Holz.

Die Raumgewichte der Hölzer schwanken zwischen 1,31 (für Schlangenholz) und

0,19 (für Paulownia imperialis, japanisch kiri genannt).

Hölzer, deren Raumgewicht größer als 1 ist, sinken in Wasser unter; alle übrigen schwimmen. Schwerer als Wasser sind, abgesehen von einigen wenigen einheimischen Hölzern im frischgrünen Zustande (siehe Tabelle I) einzelne ausländische Holzarten wie Ebenholz (1,26) und Kokobol (1,12). Alle unsere einheimischen Holzarten sind im lufttrockenen Zustande leichter als Wasser.

I. Raumgewichte von grünem Holz (mit 45% Wasser):

Holzart	Grenzwerte	Mittelwerte nach Karmarsch	Mittelwerte nach Nördlinger
Ahorn	0,83—1,05	0,94	0,92
Birke	0,80—1,09	0,94	0,94
Edelkastanie	0,99—1,20	1,09	—
Eiche	0,87—1,28	1,08	1,08
Erle	0,61—1,01	0,69	0,69
Esche	0,70—1,14	0,92	0,90
Fichte	0,40—1,07	0,74	0,63
Kiefer	0,38—1,03	0,70	0,77
Lärche	0,52—1,00	0,76	0,81
Linde	0,58—0,78	0,73	0,75
Pappel	0,61—1,07	0,84	—
Pitchpine	0,65—1,00	0,82	—
Robinie	0,75—1,01	0,87	—
Rotbuche	0,85—1,12	0,99	1,01
Rüster	0,73—1,18	0,95	0,94
Weißbuche	0,92—1,25	1,08	0,99
Weißtanne	0,77—1,23	1,00	1,00

Danach bezeichnet man als schweres Holz: Eiche; als mittelschwer: Esche, Pitchpine, Robinie, Rot- und Weißbuche; als ziemlich leicht: Ahorn, Birke, Lärche, Rüster; als leicht: Erle, Kiefer; als sehr leicht: Fichte, Linde, Weißtanne.

II. Raumgewicht von lufttrocknem Holz (mit etwa 15% Wasser):

Holzart	Grenzwerte	Mittelwert
Ahorn	0,61—0,74	0,67
Birke	0,51—0,77	0,64
Eiche	0,69—1,03	0,86
Erle	0,42—0,64	0,53
Esche	0,57—0,94	0,75
Fichte	0,35—0,60	0,47
Kiefer	0,31—0,74	0,52
Lärche	0,44—0,80	0,62
Linde	0,32—0,60	0,46
Pappel	0,39—0,52	0,45
Pitchpine	0,50—0,88	0,70
Robinie	0,58—0,85	0,71
Roßkastanie	0,52—0,63	0,57
Rotbuche	0,66—0,83	0,74
Rüster	0,56—0,82	0,69
Weißbuche	0,62—0,82	0,72
Weißtanne	0,37—0,61	0,48

III. Raumgewichte von gedarrtem Holz (bei 110° C):

Holzart	Grenzwerte	Mittelwert
Ahorn	0,60—0,66	0,63
Birke	0,59—0,63	0,61
Eiche	0,64—0,70	0,67
Erle	0,42—0,45	0,43
Esche	0,61—0,64	0,62
Fichte	0,42—0,47	0,44
Kiefer	0,47—0,55	0,51
Lärche	0,44—0,48	0,46
Linde	0,41—0,43	0,42
Pappel	0,35—0,39	0,37
Rotbuche	0,55—0,59	0,57
Rüster	0,50—0,55	0,52
Weißbuche	0,68—0,77	0,72
Weißtanne	0,48—0,50	0,49

Härte: Darunter versteht man den Widerstand, den das Holz dem Eindringen eines Werkzeuges entgegensetzt. Je größer dieser Widerstand ist, desto härter ist das Holz. Bei geringer Härte spricht man von weichen Hölzern. Die Härte der Hölzer läuft im allgemeinen mit dem spez. Gew. parallel. Kernholz ist immer härter, als das zugehörige Splintholz. Rein zahlenmäßig läßt sich bis jetzt die Härte der Hölzer noch nicht feststellen, doch hat Bürgen ein Verfahren angegeben, wodurch eine beiläufige zahlenmäßige Unterlage geschaffen ist[18]).

Härtetabelle.

a) sehr weich: Linde, Pappel, Weide;
b) weich: Birke, Erle, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißtanne;
c) ziemlich hart: Zeder, Zypresse, Esche, Platane, Rüster;
d) hart: Ahorn, Birne, Weiß- und Rotbuche, Eiche, Kirsche, Nußbaum;
e) sehr hart: Mahagoni, Pitchpine, Tiekholz;
f) äußerst hart: Buchsbaum, Olive, Sauerdorn.

Spaltbarkeit: Je härter eine Holzart ist, desto geringer ist ihre Spaltbarkeit. Bei ein und derselben Holzart hängt die Spaltbarkeit von dem Verlauf der Fasern und dem Grade der Trockenheit ab. Frisches grünes Holz spaltet leichter als trockenes. Am leichtesten spalten sich die Hölzer in der Richtung der Markstrahlen. Senkrecht zur Wachstumsrichtung läßt sich Holz überhaupt nicht spalten.

Spaltbarkeitstabelle.

a) äußerst schwerspaltig: Buchsbaum, Eibe, Eberesche, Platane,
b) sehr schwerspaltig: Weißbuche, Birke, Rüster, Weißdorn, Akazie,
c) schwerspaltig: Esche, Ahorn, Kiefer, Buche,

d) ziemlich leichtspaltig: Lärche, Nußbaum,
e) leichtspaltig: Kiefer, Erle, Eiche, Kastanie, Linde,
f) sehr leicht spaltig: Fichte, Tanne, Weymutskiefer,
g) äußerst leichtspaltig: Silberpappel, Kanadische Pappel.

Farbe: Die schönsten und am lebhaftesten gefärbten Hölzer verdanken wir den Tropen. Dazu gehören in erster Linie die Farbhölzer: Blau-, Rot- und Gelbholz. Splintholz ist immer bedeutend heller, als Kernholz. So ist z. B. Ebenholz im Splint weißlich gelb, wogegen das dunkelbraune bis tiefschwarze Kernholz scharf abgegrenzt erscheint.

Im Kunstgewerbe spielt die Farbe des Holzes eine wesentliche Rolle. Birnbaum nimmt durch Dämpfen eine schöne hellrote Farbe an. Unter dem Einfluß des Lichtes dunkeln alle Hölzer auf ihrer Oberfläche nach (Altersfarben)[19]. Durch Wasserstoffsuperoxyd läßt sich die Farbe des Holzes, besonders bei Ahorn, vollständig ausbleichen[20]. Eine gleichmäßige frische und lebhafte Farbe in allen Teilen des Holzes ist ein sicheres Kennzeichen für seine Gesundheit, hingegen deuten Flecken und Streifen auf Fehler des Holzes hin.

Geruch: Frisches Eichenholz riecht kräftig nach Gerberlohe, Kiefernholz nach Terpentin, frisches Fichtenholz nach Vanille. Manche Hölzer riechen besonders stark, wenn sie mit dem Messer geschabt oder frisch gehobelt werden. Sie verdanken ihren Geruch flüchtigen Stoffen. Besonders kräftig riecht Santelholz und das Holz der Wacholderarten. Veilchenholz und Rosenholz verdanken den Namen dem Geruche, den sie ausströmen. Thuja riecht kräftig nach Kampfer, Platane riecht unangenehm nach Roßdünger. (Anschließend sei hier erwähnt, daß manche Hölzer eine hautreizende Wirkung ausüben[21]). Über gesundheitsschädliche Hölzer berichtet ein Aufsatz von J. Großmann[22]).)

Dauerhaftigkeit: Diese Eigenschaft hängt von mancherlei Faktoren ab. Im wesentlichen sind es folgende:
a) Bedingungen, unter denen das Holz gewachsen ist;
b) physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung;
c) Art der Verwendung.

Hiernach sind von großem Einfluß Boden und Standort (im geschlossenen Bestand oder frei, auf trocknem oder nassem, schwerem oder leichtem Boden, im Tal oder Gebirge), das spez. Gew. und das Gefüge des Holzes (ob schwer oder leicht, fest oder weich), schließlich die chemische Zusammensetzung (ob harz-, öl- oder gerbstoffhaltig).

Für die Art der Verwendung ist wesentlich, ob das Holz in trockner oder feuchter Luft, ob es in der Erde oder stets unter Wasser gebraucht werden soll. Splintholz ist immer von bedeutend geringerer Dauer als Kernholz.

Ausführlich berichtet Nördlinger über diesen Gegenstand[23]). Zwei Tabellen befinden sich im ersten Band der Gewerblichen Materialkunde[24]).

Quellen und Schwinden: Frisch gefälltes Holz enthält etwa zur Hälfte seines Gewichtes Wasser. Beim Liegen an der Luft gibt es einen großen Teil des Wassers ab, bis es lufttrocken ist. Es verringert dabei sein Volumen, es schwindet. Bei feuchter Witterung nimmt Holz wieder Wasser auf, es quillt.

Dieses Quellen und Schwinden, das sog. „Arbeiten" des Holzes ist eine seiner unangenehmsten Eigenschaften, weil damit eine beständige Veränderung des Rauminhaltes verbunden ist.

Am meisten schwindet das Holz in der Richtung der Jahresringe (10%), weniger in der Richtung der Markstrahlen (5%) und sehr wenig in Faser- und Wachstumsrichtung (0,1%).

Wegen der übrigen physikalischen Eigenschaften: Elastizität, Zähigkeit, Biegsamkeit, Festigkeit sei auf die unter[6]) genannten Werke verwiesen, die auch über das Quellen und Schwinden entsprechendes Material enthalten.

Physikalische Prüfung der Hölzer: Vom internationalen Verbande für die Materialprüfungen der Technik sind im Jahre 1906 einheitliche Methoden für die Prüfung von Holz zum Beschluß erhoben worden (Leipzig und Wien, 1907), worüber auch Kapitel II der Gewerblichen Materialkunde[24]) ausführlich berichtet.

Es mag bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, daß wirklich befriedigende, exakte Methoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten für Holz zurzeit noch nicht existieren, ja zur Prüfung einzelner Eigenschaften (z. B. der Resonanzfähigkeit) überhaupt erst Methoden geschaffen werden müssen. So enthält z. B. das eben angeführte Werkchen des internat. Verbandes auf S. 42 unter „Dauer des Holzes" den bezeichnenden Satz:

„Bestimmte Vorschläge für die einheitliche Prüfung der Dauer des Holzes können zurzeit noch nicht gemacht werden, da es an grundlegenden Versuchen fehlt."

Über die *Wärmeleitfähigkeit der Hölzer* vgl. die Notiz im Chemischen Zentralblatt 1913, I, S. 771.

Chemisches Verhalten: 1. gegen Licht und Luft. Alle Hölzer dunkeln in ihrer Farbe nach, wenn sie längere Zeit an der Atmosphäre liegen. Licht wirkt um so stärker ein, je mehr es ultraviolette Strahlen enthält. Man kann sich hiervon durch einen Versuch leicht überzeugen: Setzt man ein Stück möglichst weißes Ahornholz, das man an mehreren Stellen mit Papier abgedeckt hat, nur einige Minuten der Bestrahlung durch eine Quecksilberquarzlampe aus, so zeigen die belichteten Stellen eine schöne gelbbraune Farbe.

Auf die gleiche Wirkung der ultravioletten Strahlen ist die schöne tiefbraune Farbe der alpinen Bauernhäuser zurückzuführen. Die Veränderungen, die das Holz oberflächlich durch Licht und Luft erleidet, werden als Vergilbung und Verbräunung bezeichnet. Bei der sog. Vergrauung spielt der Straßenstaub eine wesentliche Rolle[25]).

In feuchter Luft erleidet Holz im Laufe der Zeit eine völlige Zersetzung, die als Vermoderung, Verwesung bekannt ist. Bei dieser Zerstörung spielen Pilze oft eine wesentliche Rolle[26]).

2. gegen chemische Agentien.

Mineralsäuren greifen die Holzfaser schon bei gewöhnlicher Temperatur stark an. Konz. Schwefelsäure zerstört sie völlig unter Verkohlung, Salzsäuregas lockert selbst in Spuren das Holzgefüge vollständig, selbst verdünnte Salzsäure ist auf die Dauer von Nachteil, indem besonders Nägel und Metallteile sehr schnell rosten und im Holze abgefressen werden[27]).

Eine Sonderstellung kommt der schwefligen Säure zu. Darüber s. Zellulose.

Alkalien sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne wesentlich nachteilige Folgen, ja Ammoniak wird in Gasform bei der sog. Räucherbeize zur Erzeugung der Alteichenimitation allgemein angewendet.

Bei höheren Temperaturen und Drucken wirken Basen und Säuren, ja selbst Wasser ungemein zersetzend auf das Holz ein. Es werden durch Hydrolyse Furol und Methylfurol, ferner Ameisen- und Essigsäure gebildet[28])

Das Verhalten des Holzes gegenüber der Einwirkung von Laugen ist von Tauß eingehend studiert worden[29]).

3. gegen Wärme.

Bei erhöhter Temperatur entweicht zunächst das Wasser. Die erste Abspaltung von Gasen beobachtet man bei 165°, von Zersetzungswasser bei 180°, von brennbarem Gas bei 280°, den ersten Teer bei 300° C[30]). Geschieht die Einwirkung höherer Temperaturen auf Holz unter Ausschluß der Luft, so spricht man von der „trockenen Destillation des Holzes“[31]).

Wie Klason gezeigt hat, ist die Holzdestillation eine exotherme Reaktion, die neben Gasen wäßrige und teerige Destillate liefert, während als Rückstand Holzkohle hinterbleibt.

Der wäßrige Anteil besteht in der Hauptsache aus Essigsäure, Methylalkohol (Holzgeist) und Azeton. Harthölzer geben höhere Ausbeuten an Essigsäure als weiche, wie folgende Übersicht zeigt:

Produkte	Gewichtsprozente von			
	Kiefer	Fichte	Birke	Buche
Essigsäure	3,5	3,2	7,1	6,0
Methylalkohol	0,88	0,96	1,6	2,1
Azeton	0,18	0,20	0,19	0,20

Die Menge der Holzkohle wechselt in weiten Grenzen. Die Ausbeute ist um so höher, je langsamer die Destillation geleitet wird. (Siehe Harper, Destillation der Holzabfälle, Seite 8 und die weiter unten zitierte Abhandlung von Klason.)

Der Holzteer ist ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch und enthält u. a. Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, ferner Phenol, Kresole, Xylenole, Brenzkatechin, Guajakol, Terpene, Aldehyde wie Furfurol und Propionaldehyd.

Der wäßrige Anteil des Destillates enthält außer den oben genannten Stoffen noch Propion-, Butter- und Valeriansäure, ferner Dimethylazetat, Allylalkohol, Methyläthylketon, Pyridin u. a. m.

Eine umfangreiche, klassische Untersuchung, zugleich den Versuch einer Theorie der Holzdestillation verdanken wir Klason[32]). Die Gasverhältnisse bei der Holzverkohlung berücksichtigt eine Arbeit von Juon[33]).

Über Holzdestillation mit überhitztem Wasserdampf berichten Büttner und Wislicenus[34]). Eine neue Methode strebt Weißbein an, indem er die trockene Destillation in einem beliebig hoch zu erhitzenden Gase vornimmt[35]). Es sollen dabei sehr reine Produkte erzielt werden und die Ausbeute an Essigsäure dreimal so hoch sein.

Eine Geschichte der Holzdestillation gibt O. Vogel in verschiedenen Abhandlungen[36]).

Literatur:

A. Allgemeines.

Über Anatomie und Aufbau der Hölzer siehe u. a.
Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, Bd. II, 3. Aufl., S. 283. Leipzig 1918.
Lehrbuch der Botanik f. Hochschulen. 6. Aufl. Jena 1904.
J. Großmann, Das Holz. 1916. Leipzig und Berlin. Bd. 473 der Sammlung aus Natur und Geisteswelt.

H. Wilda, Das Holz, Aufbau usw. Leipzig 1909.
C. G. Schwalbe, Chemie der Zellulose (die Hölzer S. 394—454). Berlin.
O. Lange, Chem.-techn. Vorschriften (das Holz §§ 454—512).
Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, VI, 413—469. Berlin 1919).
M. Foerster, Das Holz. 1911. Baumaterialienkunde Heft 3. Leipzig.
G. Lang, Das Holz als Baustoff, sein Wachstum usw. 1915.
R. Hartig, Holzuntersuchungen. Altes und Neues. Berlin 1901.
G. Hartig, Versuche über die Dauer der Hölzer. Stuttgart 1822.
N. J. C. Müller, Atlas der Holzstruktur in Mikrophotographien (Halle 1888).
Sytkyka, Das Holz, dessen Benennungen, Eigenschaften, Krankheiten und Fehler (Prag 1882).
Printz, Die Bau- und Nutzhölzer (Weimar 1884).
Stübling, Technischer Ratgeber auf dem Gebiete der Holzindustrie (Leipzig 1901).
Hufnagel, Der Holzhandel (Wien 1903).
J. Möller, Das Holz (Cassel 1883).
P. Krais, Die Hölzer. Gewerbliche Materialkunde Bd. I. Stuttgart 1910.
Koenig u. Becker, Bestandteile und Zusammensetzung der Holzarten, Heft 26, der Veröff. d. Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Westfalen; Chem. Ztrbl. **1919**, IV, 993.
Hanausek, Lehrbuch der Materialienkunde. Wien 1891, Bd. 2, S. 82—102.
Hanausek, Lehrbuch der technischen Mikroskopie. Stuttgart 1901, S. 154.
Exner und Lauböck, Handbuch der Architektur. Darmstadt 1883. Abschnitt „Holz“ siehe 1. Teil, Bd. 1, S. 159.
Nördlinger, Die technischen Eigenschaften der Hölzer. Stuttgart 1860.
Die technischen Eigenschaften der Hölzer. Loreys Handb. der Forstwissenschaft Bd. II, S. 342—442. Tübingen 1912.
Exner, Die mechanischen Eigenschaften des Holzes. Wien 1871.
Nördlinger, Die gewerblichen Eigenschaften der Hölzer. Stuttgart 1890.
R. Hartig, Die Unterscheidungsmerkmale der wichtigeren in Deutschland wachsenden Hölzer. München 1879.
R. Hartig, Lehrbuch der Physiologie und Anatomie der Pflanzen. Berlin 1891.
R. Hartig, Lehrbuch der Pflanzenkrankheiten. Berlin, 3. Aufl. 1900.
R. Hartig, Die Zersetzungserscheinungen des Holzes der Nadelholzbäume und der Eiche in forstlicher, botanischer und chemischer Richtung. Berlin 1878.
C. G. Schwalbe, Extraktion der Hölzer mit organischen Lösungsmitteln, Z. f. Forst- u. Jagdwesen, **1915**, 92.
Franz Fischer u. M. Kleinstück, Extraktion der Hölzer mit Benzol unter Druck, Gesammelte Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Berlin 1919, **3**, 315; Ref. Chem. Ztrbl. **1919**, IV, 935.
Buresch, Schutz des Holzes gegen Fäulnis und sonstiges Verderben (2. Aufl. Dresden 1880).
Heinzerling, Die Konservierung des Holzes (Halle 1885).
Andés, Das Konservieren des Holzes (Wien 1895).
E. Troschel, Handbuch der Holzkonservierung. Berlin 1916 (daselbst auch ausführliche Patentliteratur und in der Einleitung ein Kapitel über den Aufbau des Holzes).
B. Malenković, Die Holzkonservierung im Hochbau mit besonderer Rücksichtnahme auf die Bekämpfung des Hausschwammes Wien 1907.
Thenius, Die Meiler- und Retortenverkohlung. Wien u. Leipzig 1912.
Harper, Die Destillation industrieller und forstwissenschaftlicher Holzabfälle. Deutsch von R. Linde. Berlin 1909.
M. Klar, Technologie der Holzverkohlung Berlin 1910.
Denz, Die Holzverkohlung und der Köhlereibetrieb. Wien 1910.
Thenius, Das Holz und seine Destillationsprodukte. Wien u. Leipzig 1896.
Über Holzverkohlung siehe auch:
Loreys Handbuch II, S. 594—616.
Bersch, Die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. Wien, 2. Aufl. 1893.
J. Großmann, Die Oberflächenbehandlung des Holzes. Aus Natur und Geisteswelt, Bd. 474. Leipzig 1911.
J. Großmann, Gewerbekunde der Holzbearbeitung. Leipzig 1914.
Soxhlet, Die Kunst des Färbens und Beizens aller Holzarten. Wien u. Leipzig 1899.
W. Haubold, Das Färben und Imitieren des Holzes, Hornes usw. Berlin 1888.
Mellmann, Chemisch-technisches Lehrbuch des Beizens, Bleichens, Schleifens, Polierens und Lackierens der Hölzer. Berlin 1899.
Andés, Die technischen Vollendungsarbeiten des Holzes. Wien u. Leipzig 1908.
Zimmermann, Das Beizen und Färben des Holzes. 5. Aufl. Leipzig 1908.
Pfister, Färben des Holzes durch Imprägnierung. Wien u. Leipzig 1908.
Exner, Das Biegen des Holzes. Weimar 1880.
Andés, Die Holzbiegerei und die Herstellung der Möbel aus gebogenem Holz. Wien u. Leipzig 1910.
E. Hubbard, Die Verwertung der Holzabfälle. Leipzig u. Wien 1911.
E. Laris, Rohholzgewinnung und Gewerbseigenschaften des Holzes. Leipzig und Wien 1909.
E. Laris, Nutzholz liefernde Holzarten. Leipzig und Wien 1910.
Erdmann-König, Warenkunde. 15. Aufl. Leipzig 1915.

B. Besondere Hinweise.

1. Papierfabrikant 1910. Fest- und Auslandsheft.
2. Z. physiol. Ch. 1899, 141.
3. Z. f. Farben- und Textilind. **5**, 321 (1906).

4. Ber. chem. Ges. **1916**, 2001 und **1917**, 1683 ferner 1919, 2054.
5. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes. Berlin 1911, S. 37; ferner Schwalbe und Becker, Z. f. angew. Chem. **1919**, I, 126. 229; **1920**, I, 14.
6. Z. physiol. Ch. 1899, 156.
7. Wiener Monatshefte **25**, 987.
8. Chem. Ztg. **13**, 432 (1899) und **16**, 201 (1891).
9. Ber. chem. Ges. **8**, 1139 Anmerkung.

Ferner:

Ann. d. Chem. **152**, 86.
Ann. d. Chem., Suppl. V, 233.
Ber. chem. Ges. **8**, 478.
König, Monatsh. f. Chemie **1918**, 1.

10. Z. physiol. Ch. 1890, 14 und 217.
11. Arch. Pharm. **244**, 57.
12. Tharandter forstliches Jahrbuch **60**, 313.
13. Chem. Zentrbl. **1899**, I, 1214.
14. Z. angew. Ch. **25**, 103.
15. J. prakt. Chem. II, **19**, 146.
16. H. Mayr, Fremdländische Wald- und Parkbäume f. Europa. Berlin 1906, S. 442.
17. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. Bd. I, 1078.
18. Z. f. Forst- und Jagdwesen **36**, 543 (1904).

Siehe auch:

Zentrbl. f. d. gesamte Forstwesen **34**, 443 (1908).

19. Jahresber. der Vereinigung der Vertreter der angewandten Botanik 1906, 140 u. 154.
20. DRP. 292267. Bleichen des Holzes mit H_2O_2 und Wasserglas.
21. Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft 1911, 672 und 1912, 120.
Berichte der deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft **24**, 385 (1914).
22. Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt 1910, 51.
23. Nördlinger, Die technischen Eigenschaften der Hölzer, S. 451.
24. Gewerbliche Materialkunde, Bd. I. Die Hölzer, Stuttgart 1910, S. 367. Siehe auch:
F. W. Exner, Die mechanischen Eigenschaften der Hölzer, insbesondere die Tabellen auf S. 63—123.
25. Wiesner, Sitzungsber. der k. k. Akademie der Wissenschaften, Bd. 49..

Ferner:

Schramm, Jahresber. der Vereinigung f. angewandte Botanik 1906.
H. Wislicenus, Z. angew. Ch. 1910, 1441.

26. Ber. botan. Ges. **32**, 566.
Ber. chem. Ges. 1915, 130.
Mykologisches Zentrbl. **4**, 241.
27. Über die Einwirkung von Chlor auf Fichtenholz siehe Z. angew. Ch. 1913, 801.
28. Z. physiol. Ch. **50**, 239. Dingl. Journ. **273**, 276.
Ber. chem. Ges. 1910, 1526, Z. angw. Ch. **27**, 654.
29. Dingl. Journ. **276**, 411.
30. Journ. f. Gasbeleuchtung **49**, 627.
31. Z. El. Chem. **18**, 660.
32. J. prakt. Chem. II, **90**, 413.
33. Stahl und Eisen **27**, 733.
34. J. prakt. Chem. II, **79**, 177.
35. Z. angew. Ch. 1899, 153.
36. Chem. Ztg. **31**, 1025; **32**, 561 u. 1210; **33**, 1297.

M. Kleinstück.

III. A. Wirtschaftliches: In allen Ländern liegt das Bestreben vor, den Bedarf an Holz aller Art soweit als möglich durch Erzeugnisse des eigenen Landes zu decken. So wünschenswert es auch wäre, das deutsche Holzgewerbe vom Ausland möglichst unabhängig zu machen, war doch schon vor dem Kriege dieser Idealzustand undenkbar. Freilich kommt Schwappach (siehe Nr. 131 vom Holzmarkt, Jahrg. 1918) zu dem Ergebnis, daß außer der in Deutschland bis jetzt regelmäßigen jährlichen Nutzung von 28 Mill. Festmeter Nutzholz in einer Reihe von Jahren, ohne Raubbau an stillen Reserven aus dem deutschen Walde noch etwa 100 Mill. Festmeter unbedenklich entnommen werden können.

Alle europäischen Staaten, in denen auf je 100 Einwohner weniger als 34 ha Waldfläche entfallen, erzeugen nicht soviel Holz wie sie selbst verbrauchen. Zu den Ländern, die ihren Holzbedarf durch eigne Erzeugung decken können und den Überschuß an andere Länder abstoßen, zählen Finnland mit 750, Schweden mit 380, Norwegen mit 300, Rußland mit 185 und Österreich-Ungarn mit 37 ha auf 100 Einwohner. Dagegen sind Deutschland mit 27, Frankreich mit 15, Italien mit 13, Belgien mit 8 und England mit 3 ha Holz Einfuhrländer.

Ein- und Ausfuhr von Holz im Jahre 1901 (in Mill. M.)

	Einfuhr	Ausfuhr
Deutschland . . .	240,5	24,4
England	491,3	—
Frankreich	101,6	37,8
Belgien	80,2	6,3
Österreich-Ungarn .	14,3	142,7
N.-Amerika . . .	40,2	124,4
Italien	56,4	29,8

Mit welcher Intensität sich die Holzeinfuhr aus den großen Exportstaaten seit dem Jahre 1881 entwickelt hat, zeigt die folgende Tabelle.

Die Ausfuhrwerte betrugen in Mill. M.

Staat	1881/90	1891/95	1896/00	1901	1902	1903
Schweden	108,8	125,8	162,7	149,0	155,0	166,0
Norwegen	37,4	31,4	45,0	40,0	43,0	56,0
Finnland	34,8	40,7	70,0	81,2	86,5	10,50
Rußland	67,7	90,8	117,0	123,6	119,0	141,0
Österreich-Ungarn	95,5	103,2	170,0	189,2	168,8	199,6
Nord-Amerika . .	85,5	85,0	161,2	165,5	208,3	206,2
Kanada	92,0	93,8	111,3	119,4	134,0	125,6
	521,3	570,7	837,5	867,9	915,3	999,4

Wie sehr in Deutschland die Einfuhr an Gesamtnutzholz die Ausfuhr überwiegt, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Mehreinfuhr	
	in 1000 t	in Mill. M.	in 1000 t	in Mill. M.	in 1000 t	in Mill. M.
1888	2619	108,9	406	21,7	2213	87,2
1892	3296	156,6	296	15,9	3000	140,7
1896	3385	187,0	295	16,0	3090	171,0
1900	5046	241,2	337	22,8	4709	218,4

Deutschlands Waldungen bedecken eine Fläche von rund 14 Mill. ha — reichlich ein Viertel der Gesamtfläche — und stellen einen Wert von 10 Milliarden M. vor. Der jährliche Zuwachs an Holz beträgt etwa 40 Millionen t.

Davon werden etwa 30 Mill. verbrannt, was einem Brennwert von 12 Mill. t Steinkohle gleichkommt. Nach den Aufstellungen von Dr. Pape in Königsberg betrug die gesamte deutsche Einfuhr an Bau- und Nutzholz i. J. 1913 ungefähr 6,5 Mill. t im Werte von 400 Mill. M., dagegen betrug die Ausfuhr rund 700000 t im Werte von etwa 100 Mill. M.

Der größte Abnehmer des eingeführten Holzes ist die Zellstoffindustrie. Ihr Verbrauch beziffert sich jährlich auf etwa 5 Mill. cbm.

Holz als Brennmaterial.

Der jährliche Verbrauch von Brennholz kann für Europa mit rund 175 Mill. cbm angegeben werden.

Der Heizeffekt eines Holzes hängt sehr vom Grade der Trockenheit ab. Allgemein gibt trockenes Holz 3700, lufttrockenes Holz 2900 Wärmeeinheiten, während Holzkohle mit 7500 cal schon nahezu an die Kalorienzahl des reinen Kohlenstoffs (8080 cal) heranreicht.

Im Durchschnitte lassen sich für einige Hölzer im lufttrockenen Zustande folgende Wärmeeinheiten angeben:

Weißbuche	3100	WE.
Eiche	2400—3000	„
Esche	3000—3500	„
Ahorn	3600	„
Rotbuche	3300—3600	„
Fichte	2800—3700	„

Einen Vergleich der Heizwerte von Holz und der fossilen Brennmaterialien liefert folgende Tabelle:

Holz, lufttrocken . .	bis 3500	WE.
Jüngerer Torf . . .	2500—4000	„
Älterer Torf	3000—4800	„
Lignit	2500—4000	„
Braunkohle	3000—4500	„
Glanzkohle	4500—6000	„
Fette Steinkohle . .	5000—7000	„
Magere Steinkohle . .	6000—7500	„
Anthrazit	7500—8000	„

Näheres über den Heizwert der Brennmaterialien s. d.

Literatur:

F. Schwackhöfer, Heizwert der Kohlen. 3. Aufl. Wien 1912. Ferner Z. f. angew. Chem. **1893**, 575; **1899**, 334 (Brennwert von trockenem Holz).
Nördlinger, Die technischen Eigenschaften der Hölzer. Stuttgart 1860, S. 417—450.
Bersch, Die Verwertung des Holzes auf technischem Wege. Wien, 2. Aufl. 1893, S. 33—37.

III. B. Holzkonservierung.

Um Holz, das dauernd der Wirkung atmosphärischer Einflüsse ausgesetzt ist, nach Möglichkeit zu schützen, ist das Imprägnieren das sicherste Mittel. Die Zahl der Stoffe, die für diesen Zweck in Vorschlag gebracht worden sind, ist Legion, weswegen hier auf die entsprechende Literatur verwiesen sei, vor allem auf Troschels Handbuch, das anhangsweise eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur bietet.

Über eine große Zahl der von 1700 bis 1875 vorgeschlagenen Holzkonservierungs-

mittel berichtet Armengaud. Auszugsweise ist diese Arbeit im polytechnischen Zentralblatt erschienen[1]).

Eine ähnliche Tabelle hatte schon früher J. A. Stöckhardt zusammengestellt[2]).

Alle Verfahren seit dem Jahre 1855 faßt eine Reihe von Tabellen zusammen, die sich in der Zeitschrift „die Kunststoffe" finden[3]).

Eine jüngst erschienene Arbeit in derselben Zeitschrift behandelt neben der Konservierung auch die Veredelung des Holzes durch Imprägnieren[4]).

Eine geschichtliche Abhandlung mit einer Zusammenstellung der in Patentschriften für die Holzimprägnierung verwendeten Salze gibt F. Moll in der Z. f. angew. Chemie[5]).

Über die Methoden der Holzkonservierung berichtete Th. Wolff in „Kunststoffe"[6]). Von besonderem Interesse ist das Verfahren von L. Ottinger, das die Imprägnierung von wachsendem Holz anstrebt[7]).

Die gewöhnlichen Imprägnierungsverfahren zerfallen in drei Gruppen:

1. Imprägnierung mit Metallsalzen,
2. „ „ Teerölen,
3. „ „ Gemischen.

Als wichtigste Verfahren wären folgende zu nennen:

Imprägnierung mit einer Lösung von Chlorzink (Burnettisieren), mit einer Lösung von Kupfervitriol (Verfahren von Boucherie[8]), mit Quecksilberchlorid[9]) (Kyanisieren) und Behandlung mit Eisenvitriol und Kalziumchlorid (Verfahren von Hasselmann).

Neuerdings haben die Fluorverbindungen für die Holzimprägnierung eine besondere Bedeutung gewonnen[10]).

Über die Imprägnierung mit Teerölen berichtet Seidenschnur in der Z. f. angew. Chemie[11]).

Folgende Tabelle zeigt, welchen großen Einfluß die Imprägnierung auf die Lebensdauer des Holzes hat[12]).

Auswechselung wegen Fäulnis	Fichte		Kiefer		Buche		Eiche	
	a %	b %	a %	b %	a %	b %	a %	b %
nach 5 Jahren	42,8	28,3	13,4	1,6	100	4,3	4,5	0,2
„ 7 „	93,4	48,7	37,3	3,2	—	10,8	10,6	0,8
„ 10 „	—	—	67,7	11,6	—	11,5	31,1	3,5
„ 13 „	—	—	100	41,8	—	25	34,9	12,1

Unter a ist das natürliche, unter b das imprägnierte Holz angeführt, das bei Versuchen zu Eisenbahnschwellen diente.

Ein besonderer Zweig der Imprägnierungstechnik befaßt sich damit, Holz feuersicher oder wenigstens schwer entflammbar zu machen. Über die wichtigsten Feuerschutzmittel, die unter allen möglichen Phantasienamen im Handel sind, berichtet ein Aufsatz im Gesundheitsingenieur 1909, S. 282. Diese Mittel enthalten Borax, Borsäure, Chlormagnesium, Kieselsäure, Kalk und vor allem Ammoniumsalze[13]).

Von diesen soll besonders das vanadinsaure Ammoniak als hitze- und flammenbeständiges Mittel zu empfehlen sein.

Literatur:

1. Polytechnisches Zentrbl. 1875, 285.
2. Jahresber. f. chem. Technologie 1857, 446.
3. Kunststoffe 1912, 424; 449 u. 461; 1913, 224 u. 267. Siehe auch Techn. Rundschau 1910, 998 u. 515 und 1913 Nr. 30 u. 33, ferner Z. angew. Ch. 1914, 132—135.
4. Kunststoffe 1919, 45.
5. Z. angew. Ch. **28**, 317—322 u. 328—331.
6. Kunststoffe **5**, 86—87, 98—100, 111 bis 112.
7. J. Soc. Chem. Ind. **29**, 539 (1910).
8. Chem. Apparatur **2**, 49 (daselbst viel Patentliteratur).
9. Z. angew. Ch. 1913, 459.
10. Chem. Ztg. Rep. 1910, 540.
11. Z. angew. Ch. 1901, 437. Siehe auch Braunkohle 1912, 601.
12. Wilda, Das Holz S. 72.
13. Polytechnisches Zentrbl. 1858, 1307. Jahresber. f. chem. Technol. 1885, 1336 u. 1899, 1177.
Tischler Ztg. 1910, 163 u. 299.
DRP. 109324, 124409, 113419, 138807, 152006, 162212, 162043, 144500, 238329, 238347, 247694, 271794.
Chem. Ztg. 1912, 361, 1913 Rep. 323.

III. C. Verwendung und Verwertung der Holzabfälle.

Besonders eifrig ist dieses Gebiet in Nordamerika bearbeitet worden. So gabelt z. B. Frankforter[1]) die Verwertung nach folgenden drei Gesichtspunkten:

1. Brennmaterial,
2. trockene Destillation,
3. Extraktion (Gewinnung von Harz und Terpentinöl).

Winke zur Nutzbarmachung von Holzabfällen teilt A. D. Little[2]) mit, während M. C. Whitaker und J. S. Bates speziell

über die chemische Ausnutzung von Fichtenholzabfällen berichten[3]).

In einem Aufsatz der Chemikerzeitung gibt Teeple[4]) eine übersichtliche Zusammenstellung über die Möglichkeiten der Ausnutzung von Holzabfällen zur Verarbeitung auf Papier, Äthyl- und Methylalkohol, essigsauren Kalk, Holzkohle, Terpentin, Terpentinöl und Kolophonium.

Auf die vielfache Verwendbarkeit der Sägespäne weist eine ausführliche Arbeit in der Leipziger Drechsler-Zeitung hin[5]).

Die Gewinnung der Oxalsäure aus Sägespänen durch Verschmelzen mit Alkali bei 240° C verliert immer mehr an Bedeutung, seitdem man sie viel besser und billiger aus Ameisensäure herstellen kann. Eine ausführliche Studie über die Verarbeitung der Sägespäne hat W. Thorn veröffentlicht[6]) (s. auch Bersch, die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege, S. 248).

In neuerer Zeit sind besonders Bestrebungen in nördlichen Ländern in Fluß gekommen, das Holz durch Einwirkung verdünnter Säuren unter Druck zu verzuckern und den Zucker durch Gärung auf Alkohol zu verarbeiten.

(Vgl. E. Hägglund, Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. Stuttgart 1915; derselbe: Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Braunschweig 1915.)

Über die Gewinnung von Spiritus aus Holz sei schließlich auf die Abhandlungen von G. Fott[7]) und R. von Demuth[8]) hingewiesen.

Künstliches Holz (s. Xylolith) besteht in der Hauptsache aus Sägespänen als Füllmittel.

Über einen Ersatz des Holzes durch ein Gemisch von Holzmehl, Asphalt, gebrannter Magnesia, Kolophonium und Chlormagnesiumlauge siehe DRP. 211849. Die fertige Masse soll den Vorzug haben, bei Temperaturveränderungen nicht zu schwinden und gegen Feuchtigkeit sehr widerstandsfähig zu sein.

Literatur:

Allgemeines:
Bersch, Die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. Wien, 2. Aufl. 1893.
Hubbard, Die Verwertung der Holzabfälle, Leipzig u. Wien 1911.
Thenius, Das Holz und seine Destillationsprodukte. Wien u. Leipzig 1896.
Im Besonderen:
1. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**, 4. Siehe auch: Chem. Zentrbl. **1912 I**, 56.
2. Chem. Zentrbl. **1916 II**, 164.
3. Ebenda **1914 I**, 1789; siehe ferner **1911 II**, 811 u. 1389.
4. Chem. Ztg. 1913, 992.
5. Leipziger Drechsler-Ztg. 1911, 345.
6. Dingl. Journ. **210**, 24 und 37.
7. Chem. Ztg. 1913, 1145, 1221 u. 1297.
8. Z. angew. Ch. 1913, 786.
9. Wislicenus, Neuere Fortschritte in der chemischen Verwertung der Walderzeugnisse u. des Torfes. Freiburg 1904.
10. M. Mangold, Die Verwertung der Waldprodukte. Österr. Ch. Ztg. **1918**, Nr. 5.

M. Kleinstück.

III. D. Handelsformen des Holzes. Das Holz gelangt in bestimmten Formen und Maßen in den Handel, die teils durch die Urform des Stoffes, wie sie im stehenden Baume gegeben ist, teils durch den Verwendungszweck bedingt werden. Nähere Angaben über diese Handelsformen finden sich in den von den Verbänden des Holzhandels und verschiedenen Handelskammern herausgegebenen Holzhandelsgebräuchen (Usancen), die auch über die Bearbeitung, die Qualitätsbestimmung und Sortierung, die Art der Vermessung und über rechtliche Grundlagen der Holzhandelsgeschäfte Auskunft geben, allerdings nur für ein bestimmtes, beschränktes Produktions- und Handelsgebiet (siehe Literatur).

Die Bearbeitung der Hölzer vollzieht sich zum Teil im Forst bzw. am Standort des Baumes (fällen, entwipfeln, entästen, ablängen, gänzliche oder teilweise Entrindung, ebenso die Klasseneinteilung der Rundhölzer, der beschlagenen Hölzer, des Abfallholzes usw.) teils auf den Sägewerken und in den Holzbearbeitungsfabriken.

Für die Qualitätsbestimmung im allgemeinen sind gerader, gleichmäßiger Wuchs (Geradschäftigkeit), Feinjährigkeit (enger Stand der Jahresringe), geringe Ästigkeit bzw. Astreinheit, das Freisein von Holzkrankheiten: Rotfäule, Weißfäule, Stockigkeit (ersticktes Holz, stockiges Holz), Überständigkeit (innere Vertrocknung mit Rißbildung infolge zu hohen Alters), Wurmfraß, Holzschwamm usw., Freisein von Mängeln (Rißbildungen, exzentrischer Wuchs, Drehwuchs, Ringschäle usw.) die Bevorzugung bedingende Eigenschaften. Außerdem erfolgt die Sortierung nach Holzart und Einheitsmaßen, bei vielen Hölzern auch nach der Herkunftsgegend. Auf Besonderheiten wird nachstehend noch hingewiesen.

Die Vermessung ist außerordentlich verschieden; sie geschieht nicht nur nach metrischem System, sondern in sehr großem Umfang auch nach alten Maßsystemen, deren Einheit der Fuß zu 12 bzw. 10 Zoll ist. Ursache dieser die Vermessung und Berechnung sehr erschwerenden Erscheinung ist außer dem Einfluß der Gewöhnung und Überlieferung der Um-

stand, daß wichtige Holzausfuhrländer wie Rußland und Amerika, sowie England als wichtiges Einfuhrland das metrische Maßsystem nicht eingeführt haben. Russische, skandinavische, amerikanische und für den englischen Markt bestimmte Hölzer sind deshalb stets nach Fuß und Zoll eingeschnitten, doch auch bei den deutschen Sägewerksprodukten geschieht der Einschnitt vielfach noch in althergebrachter Weise nach Fuß und Zoll. Zu alledem ist das alte Maßsystem nicht einheitlich:

Die wichtigsten Maßeinheiten im Holzhandel und ihre Umrechnung in metrische Maße:

	Rheinisch (Preußisch)	Bayrisch	Wiener	Holländisch	Englisch[1])	Pariser
1 Fuß ist = Meter	0,3139	0,2919	0,361	0,2830	0,3048	0,3248
1 Quadratfuß ist = qm	0,0985	0,0852	0,999	0,0801	0,0929	0,1055
1 Kubikfuß ist = cbm	0,0309	0,0249	0,0316	0,0226	0,0283	0,0343
1 Meter ist = Fuß	3,1862	3,4263	3,1637	3,5340	3,2809	3,079
1 qm ist = Quadratfuß	10,1519	11,7396	10,0093	12,4892	10,7643	9,4802
1 cbm ist = Kubikfuß	32,3459	40,2235	31,6670	44,1368	35,3166	29,1895

[1]) Auch in Nordamerika und Rußland.

Als Maß- und Berechnungseinheit werden im Holzhandel angewandt: bei gleichen Längen-, Breiten- und Stärkenmaßen: Stückpreise, Bundpreise (z. B. ein Bund Latten zu 10 Stück), Schockpreise (60 Stück) Preise für 100 Stück, („Hundert Zwölfer" gleich 100 Stuck 12 Zoll breite Bord), außerdem alle sonstigen Maßeinheiten. Bei gleichen Breiten- und Stärkenmaßen: Laufende Meter, laufende Fuß der Länge; bei gleichen Längen- und Stärkenmaßen: Breitezentimeter, Breitezolle, Quadratmeter, in beiden Fällen außer den sonstigen Maßeinheiten. Bei Schnittmaterialien geringer Stärken vorwiegend Quadratmeter und Quadratfuß. Im allgemeinen und insbesondere bei Rund- und Kanthölzern: Kubikmeter, Kubikfuß. Bei minderwertigen Rund- und Abfallhölzern: Der Raummeter. Kostbare Edelhölzer wie z. B. Ebenholz werden auch nach Gewicht gehandelt.

Für die Holzberechnung und die Umrechnung alter Maße in metrische Maße und umgekehrt werden in großem Umfange Tabellen benutzt, die in Holzhändlerkalendern und in diesem besonderen Zweck dienenden Handbüchern zusammengestellt sind (siehe Literatur). Auf Besonderheiten in der Vermessung ist nachstehend bei den einzelnen Holzsortimenten hingewiesen.

Bei der Vielgestaltigkeit der Holzprodukte ist eine allen Gesichtspunkten Rechnung tragende Gruppierung schwer durchzuführen. Nachstehend ist unterschieden:

1. Rundholz, wie es sich nach dem Fällen, Entwipfeln und Abästen, durch Ablängen der Stämme und starken Äste ergibt. An Rundholz wird wiederum unterschieden:

A. Langnutzholz, bei dem es auf Ausnutzung des Stammlängenmaßes ankommt, um möglichst lange, für bestimmte Zwecke erforderliche Nutzstücke zu erhalten; da der glattschäftige Stammteil nicht immer ausreicht, ist in der Länge oftmals ein Stück des ästigen Wipfelendes einbezogen. Neben der Länge ist das Vorhandensein einer bestimmten Zopfstärke (Ablaßstärke, Zopfdurchmesser, Durchmesser an dem dem Wipfel zugekehrten Stammende) maßgeblich, desgl. ob das Nutzstück vollholzig oder abholzig ist. Vollholzig nennt man Rundholz von in ganzer Länge möglichst gleichmäßigem Durchmesser und infolgedessen walzenförmiger Gestalt. Als abholzig wird mehr oder minder konisch gewachsenes Holz bezeichnet. Das Wipfelende ist stets abholzig. Im geschlossenen Walde gewachsenes Nadelholz ist weniger abholzig, als Holz von Bäumen, die am Waldesrande oder freistehend gewachsen sind.

B. Bauholz ist Langholz, welches eine Zopfstärke aufweist, die es ermöglicht, Balken und Kanthölzer von bestimmter viereckiger Querschnittfläche herauszuschneiden oder durch Bearbeitung mit dem Beil zu gewinnen. Auch hier ist Vollholzigkeit eine geschätzte Eigenschaft.

C. Schneideholz, (Blöcher, Blöcke, Klötzer) ist das Rohmaterial der Sägewerke, Rundholzstücke, die zu Brettern, Bohlen, Latten usw. verarbeitet werden. Beim Schneideholz sind möglichst große Stärken (Durchmesser) bevorzugt, während die Längenmaße eine weniger wichtige Rolle spielen. Bei Nadelhölzern, insbesondere bei Tanne, Fichte und Lärche werden in der Regel bestimmte handelsübliche Längenmaße eingehalten und zwar vorwiegend 3 m, 4 m, 4½ m, 5 m und 6 m. Bei Laubhölzern, vielfach auch bei Kiefer, wird auf günstige Ausnutzung der Stammlänge mehr

Wert gelegt, als auf Einhaltung einheitlicher Längenmaße. Es wird deshalb das Längenmaß jedes einzelnen Klotzes gemessen, zumeist auf ganze Dezimeter abgerundet.

Mit Wahlholz bezeichnet man Bloche von besonders hervorragender Beschaffenheit und besonderer Eignung für bestimmte Zwecke (z. B. für die Furniererzeugung). Es wird bis zu 25% höher bewertet, als gewöhnliches Schneideholz gleicher Stärke. Nach Ausfallen der Wahlhölzer werden zumeist 3—6 Klassen sortiert und zwar nach dem Kubikinhalt (Preußische Staatsforsten) nach Minimallänge und Mindeststärken (in Süddeutschland übliche sog. Heilbronner Sortierung) oder nach Länge und Mittendurchmesser (Sächsicher Elbholzhandel, Bayrische Staatsforstverwaltung). Bei den Laubhölzern (vornehmlich Eichen und Buchen) werden in den preußischen Staatsforsten nach Ausfall der Wahlhölzer und der Ausschußhölzer die Qualitätsklasse A und B und in beiden 5 Stärkenklassen nach dem Mittendurchmesser wie folgt unterschieden:

1. Klasse 60 cm und mehr Mittendurchmesser.
2. Klasse 50—59 cm Mittendurchmesser.
3. Klasse 40—49 cm Mittendurchmesser.
4. Klasse 30—39 cm Mittendurchmesser.
5. Klasse unter 30 cm Mittendurchmesser.

Der Wert der Schneidehölzer steigt bei gleicher Qualität mit zunehmendem Durchmesser.

D. Ausschnitte werden aus Stämmen oder starken Ästen gewonnene, verhältnismäßig kurze Rundholzstücke für bestimmte technische Zwecke genannt, insbesondere auch Rundholzstücke, die infolge zu geringer Länge zur Erzeugung von Brettern und Bohlen nicht geeignet sind (Schwellenausschnitte für Eisenbahnschwellen, Papierholzausschnitte, Dachschindelausschnitte usw.). Werden Ausschnitte in Raummetern geschichtet, so bezeichnet man sie auch als Rollen oder Zeugholz.

E. Papierholz (Schleifholz, Zelluloseholz) ist ein Rohstoff der Papierfabrikation. Besonders geeignet sind Fichte, Aspe, amerikanisches Whitewood (Tulpenbaum), weniger beliebt Tanne, Kiefer, Pappel, Erle und Birke. Der Holzhandel liefert es in Ausschnitten (Rollen) von 1 m Länge aufwärts; besonders beliebt sind Ausschnitte von 2½ m Länge. Es wird zu „Holzschliff“ und „Zellstoff“ verarbeitet.

F. Grubenholz findet im Bergbau (beim Abbau und Streckenausbau) zum Abstützen Verwendung. Besonders geeignet sind Rundholzausschnitte von Fichten und Kiefern. Die üblichen Stärken bewegen sich zwischen 6 cm und 12 cm, bei Längenmaßen von 1 m bis 2,50 m. Die Qualitätsansprüche sind gering, die Vermessung erfolgt ebenso wie die von Papierholz vorwiegend nach Raummetern bzw. Kubikmetern.

C. Rundhölzer für besondere Zwecke: An solchen sind zu nennen: Rammpfähle (Piloten) — zumeist aus Eichenholz — für Wasserbauten, Schiffsmasten und Segelstangen (vorwiegend in Tanne und Fichte), Telegraphenstangen in Tanne und Fichte, seltener in Kiefer und Lärche, zumeist mit Kupfervitriol imprägniert; Stangen (Rundhölzer von geringen Stärken, zumeist Tanne und Fichte für verschiedene Zwecke (Hopfenstangen, Gerüststangen, Bohnenstangen, Zaunstangen, Rebstangen); die Berechnung erfolgt zumeist nach Stückzahl gleicher Stärke. Minderwertige Rundhölzer werden in Form von Knüppeln und Scheiten oder Kloben (aufgespaltene Rundhölzer) zu Brennholz und Kohlholz verarbeitet und nach Raummetern vermessen und berechnet.

Die Vermessung der starken Rundhölzer geschieht nach Kubikmeter und Kubikfußen nach der Formel: Kubikinhalt $(K) = \frac{\pi}{4} d^2L$, worin L die Stammlänge, d der Mittendurchmesser, π die ludolfische Zahl (3,14152926) bedeutet, oder nach der Formel $r^2 \times \pi \times L$ (Halbmesser × Halbmesser × ludolfische Zahl × Länge).

Der Durchmesser wird zumeist in der Mitte des Stammes vorwiegend ohne Rinde (bei manchen Forstverwaltungen jedoch auch mit Rinde) mit der Kluppe oder Gabel, mit einer mit Maßeinteilung versehenen Gliederkette oder einem Bandmaß gemessen. Beim Vermessen von Wasserholz wird vielfach die sog. Fitte (Fittenmaß) benutzt. Bei ovalem Querschnitt wird das Mittel des größten und kleinsten Durchmessers festgestellt. Der Raummeter wird gebildet, indem man Ausschnitte, Papier- und Grubenholz, Kohlholz, Brennholzknüppel und -scheite zwischen zwei in einem Abstand von 1 m senkrecht in die Erde geschlagenen Pflöcken aufschichtet und zwar mit Rücksicht auf den Darr- und Schwindverlust um 5—10 cm über 1 m Höhe hinaus. Nach dem Trocknen sinkt der Stapel (Zain) auf 1 m Höhe zusammen. Der Festgehalt wird durch Multiplikation des Quadratmeters mit dem Längenmaß der geschichteten Hölzer errechnet.

2. Bewaldrechtete, beschlagene und beschnittene (gesägte) Hölzer. Hölzer dieser Art werden als „Ganzholz“ bezeichnet weil sie den Kern enthalten.

A. Bewaldrechtetes Holz (waldmäßig bezimmertes Holz) ist Langnutzholz, bei dem der runde Querschnitt durch Bearbeitung mit Axt und Beil in die Form eines Rechteckes oder Quadrates, ganz oder teilweise mit schrägen Ecken, übergeführt wurde. Diese Bearbeitung erfolgt in der Regel nur in etwa $^2/_3$ der Stammlänge vom Stock an gerechnet, während das runde Zopfende nur ganz oder teilweise entrindet wird. Die an dem bezimmerten Teile als flachrund-schräge Eckkanten noch verbleibenden Teile der ursprünglichen Rundholzoberfläche werden als Waldkanten oder Wahnkanten bezeichnet. Mit Flitschholz wird in Süddeutschland vierseitig bearbeitetes Langnutzholz bezeichnet, an dem eine Seite in voller Länge bearbeitet ist, während drei Seiten nur bewaldrechtet sind. Der Zweck dieser zumeist im Walde vorgenommenen Bearbeitungsarten ist — von der Wertsteigerung abgesehen — das Holz leichter transportfähig zu machen, die Austrocknung zu beschleunigen, das Gewicht zu verringern, Laderaum und Fracht besser auszunutzen.

B. Beschlagenes (bezimmertes, gebeiltes) Holz bezeichnet Nutzholz, bei dem die ursprüngliche Rundholzform durch Bearbeitung mit Axt und Beil in eine prismatische Form übergeführt wurde.

C. Bei besägtem, (beschnittenem, gesägtem) Nutzholz wird dieselbe Formumwandlung mit Hilfe von Kreis-, Band- oder Gattersägen herbeigeführt durch Abtrennen von vier „Schwarten", welche im Querschnitt annähernd die Form eines Kreisabschnittes aufweisen. Bei Benutzung der Gattersägen werden außer den „Schwarten" zuweilen auch noch Seitenbretter in einem Durchgang abgetrennt.

Ist der Querschnitt beschlagener oder gesägter Hölzer durchgehends ein Rechteck oder Quadrat gleichbleibender Größe, so wird das Material als scharfkantig (messerkantig) bezeichnet. Ist der vollviereckige Querschnitt nur in $^2/_3$ der Länge vorhanden und das letzte Drittel baumkantig, wird das Holz vollkantig genannt. „Baumkantig" („wahnkantig" fälschlich „baukantig") nennt man Hölzer, bei denen Teile der ursprünglichen Rundholzoberflächen als Wahnkanten in voller Länge oder über $^1/_3$ der Länge hinaus stehen geblieben sind. Bei allen drei Arten der Bearbeitung erfolgt lediglich eine Umformung, keine Zerteilung des Rundholzes. Hölzer dieser Art finden vorwiegend als Bauholz bzw. Zimmerholz Verwendung. Man unterscheidet an solchen je nach dem Verwendungszweck und Querschnitt- bzw. Längenausmaß: Balken, Träme, Bundträme, Schwellen, Pfetten, Säulen, Ständer, Träger, Sparren usw. Kantholz ist ein Sammelname für vierseitig bearbeitete Hölzer aller Art von 10×12 cm Querschnittmaß aufwärts. Bauholz wird vorwiegend „nach Liste", d. h. nach Angabe des Architekten bzw. des Baumeisters eingeschnitten.

D. Plançons werden im ostdeutschen Holzhandel an zwei gegenüberliegenden Seiten parallelbezimmerte Stammausschnitte der Eiche genannt, die von den Sägewerken zu Brettern, Bohlen usw. weiter verarbeitet werden. Die Vermessung geschieht nach französischem Maß. Zwei-, vier-, sechs- und achtseitig beschlagen kommen auch wertvolle überseeische Edelhölzer (Mahagoni, amerikanischer Nußbaum, Zedern, Palisander usw.) auf den Markt. Auch hier ist der Zweck dieser Bearbeitung die Erleichterung des Transports, die Beschleunigung der Austrocknung, die Verringerung des Gewichts und die Entfernung des in der Regel wertlosen Splintholzes.

Die Berechnung bewaldrechteter, beschlagener und geschnittener Hölzer geschieht im allgemeinen nach Kubikmetern und Kubikfuß durch Multiplikation des Querschnitt-Flächeninhalts mit der Länge, seltener nach laufenden Metern und Fußen. Im übrigen sei auf die Handelsusancen und die einschlägige Literatur verwiesen.

3. Zerteiltes Rundhold, Schnittmaterial, Furniere, Spaltholz. Diese Gruppe umfaßt die Handelsformen des Holzes, die durch Zersägen, Messern oder Spalten der Rundholzblöcke in der Längsrichtung in einer mehr oder minder großen Anzahl von Nutzstücken gewonnen werden. An solchen sind zu unterscheiden:

1. Schnittmaterial.

A. Halbhölzer, wie sie durch Zerteilen von Rundhölzern in zwei annähernd gleiche Hälften gewonnen werden. Halbhölzer aus Tanne, Fichte und Kiefer werden zumeist entrindet, an den Kanten nach der Schnur mit der Hacke behauen oder mit der Kreissäge besäumt und als Bauholz zu einfachen Bauwerken (Schuppen, Feldscheunen und dergl.) zu Grubenhölzern, Leiterbäumen usw. gebraucht. Im Eichenholzhandel namentlich mit dem Auslande werden starke Stämme vielfach zu Halbholz zersägt, d. h. in der Mitte durchgetrennt, und durch Beschneiden der Kanten zu sogenanntem Wagenschoß (englisch: wainscoat) ausgeformt. Englische Wagenschoß müssen eine Länge von durchschnittlich 15′, eine Breite von 12—14″, eine Mittenhöhe von mindestens 12″ und eine Seitenhöhe von 8″ (englisches Maß) aufweisen. Holländische Wagenschoß

kommen diesen Maßen sehr nahe. Die Wagenschoß gehen als feinstes Tischlerholz vorwiegend nach England und Holland und werden dort senkrecht zur Breite in Furniere, Bretter und Bohlen aufgeschnitten. Der Zweck dieser Vorbearbeitung ist der Nachweis, daß der Stamm im Innern fehlerfrei ist, Gewichtserleichterung, schnellere Austrocknung und Verminderung des Reißens.

Zu beachten ist, daß die Bezeichnung Halbholz auch noch für ein anderes Holzsortiment gebraucht wird und zwar für rechteckige Kanthölzer, bei denen die Schmalseite die Hälfte der Breitseite mißt (z. B. 10 × 20, 12 × 24 cm usw.). Sie werden durch Zerteilen quadratischer Balken oder aus Halbhölzern im ersterwähnten Wortsinne, seltener „einstielig" aus der Mitte eines Stammes herausgeschnitten und vielerorts auch als Zangen bezeichnet. Wird Halbholz von halbkreisförmigem Querschnitt nochmals durch die Längsmitte geteilt, so entsteht

B. Viertelholz oder Kreuzholz (französisch: quartier). Halb- und Viertelhölzer in Esche, Eiche, Rüster, Buche usw. werden vorwiegend von Stellmachern (Wagnern) weiterverarbeitet; in Birke und Erle gebraucht sie der Holzschuhmacher, in Rotbuche und anderen Hölzern verwendet sie die Bürstenindustrie, in Weißbuche dienen sie als Klaviaturholz. In den Sägewerken selbst werden Halb- und Viertelhölzer in Tanne, Fichte und Kiefer vielfach zu den nachstehend unter C benannten schwächeren Kanthölzern weiterverarbeitet.

C. Rahmen, Stollen, Kirchensparren, Staffel werden schwächere Kanthölzer von 3×3″, 3×4″, 4×4″ oder 70×70, 80×80, 70×95, 95×95, 100×100, 100×120, 120×120 mm und ähnlichen Querschnittmaßen genannt. Kanthölzer, deren Seitenmaß über 120 mm hinausgeht, zählen schon zu den Balken und Trämen.

D. Kantel sind Quadrathölzer aus Laubholz (Buche, Eiche, amerikanischer Nußbaum usw.) von 1 m Länge aufwärts, deren Stärkemaße sich zwischen 50×50 und 100×100 mm bewegen und die vorwiegend zu Tisch- und Stuhlfüßen und zu Drechslerarbeiten weiterverarbeitet werden. Kantel aus überseeischen Hölzern werden in großen Mengen zum Verstauen von Schiffsladungen gebraucht, bevor sie durch den Holzhandel weitervertrieben werden.

E. Latten, Dachlatten bezeichnen Kanthölzer von ½×2″, ⅝×2″, ¾×2″, 1×2″, 5/4×2″ bzw. 12×46, 15×46, 19×46, 23×46, 29×46 mm und ähnlichen Querschnittmaßen.

F. Spalierlatten und Stuckaturlatten haben Querschnitte von ½×1″, ⅝×⅝″, 1×1″, bzw. 12×23 mm, 17×17 mm, 23×23 mm aufzuweisen. Dach- und Spalierlatten unter 3 m Länge werden als „Ablatten" gehandelt.

G. Bohlen, Pfosten, Planken, Battens sind Schnitthölzer von einschl. 52 mm (2″) aufwärts bis zu 105 mm (4″) Stärke, bei denen das Breitenmaß das doppelte Stärkenmaß überschreiten muß. (Vergleiche Halbhölzer, Zangen.) Gebräuchliche Stärkemaße sind: 2″, 2½″, 3″, 3½″, 4″ oder etwa 50, 65, 80, 92, 105 mm. Die Bezeichnungen Planken und Battens sind insbesondere für die stärkeren Sortimente gebräuchlich. Des öfteren werden sie mit Hilfe des Trenn- oder Spaltgatters zu Dielen und Brettern aufgetrennt. Tannene Bohlen haben vorwiegend ein einheitliches Breitenmaß von 12″ aufzuweisen.

H. Dielen werden Schnitthölzer von 5/4″ (32 mm), 6/4″ (40 mm), 7/4″ (46 mm) genannt.

I. Bretter oder Borde sind Schnittmaterialien von ½″, ⅝″, ¾″, ⅞″ und 1″ bzw. 12, 18, 22 und 25 mm Stärke. Mit Spaltbord werden Bretter unter 15 mm Stärke bezeichnet, die durch Auftrennen mittels der Kreis- oder Trennbandsäge oder des Spaltgatters aus reichlich doppelt so starken in der Regel 1 und 5/4″ starken Dielen gewonnen sind.

Alle diese Schnittmaterialien werden unbesäumt, d. h. mit Waldkante, parallel besäumt, d. i. mit rechtwinkligen Kanten auf gleiche Breite geschnitten oder konisch (schräg) besäumt d. h. mit rechtwinkliger Kante ungleich breit der sich verjüngenden Stammform folgend, geliefert. Bei dem für den Massenverbrauch wichtigsten Holze, der Tanne, ist die parallel besäumte Ware weitaus überwiegend; von der Kiefer werden in der Regel nur minderwertige Sorten parallel oder konisch besäumt, während die guten Qualitäten ebenso wie fast alle Laubhölzer vorwiegend unbesäumt, blockweise gehandelt werden. In der Produktion von Tannenschnittmaterial, das öfters mit Fichte verwechselt und vermengt wird, — beide Arten zusammen werden vielfach als Weißholz im Gegensatz zu dem als Rotholz bezeichneten Kiefernholze zusammengefaßt — haben sich Einheitslängenmaße von 4½ und 6 m, ferner von 3, 4, 5 m herausgebildet. Der übergroße Teil des Einschnittes an Tannendielen und -bohlen, desgl. große Mengen einzöllige Borde werden außerdem in einer einheitlichen Breite von 12″ hergestellt, indem man vom Block zunächst in einem Ab-

stande von 12″ gegenüberliegend 2 Schwarten — so werden die seitlichen Abfallhölzer von segmentförmigem Querschnitt genannt — abschneidet und den so vorgerichteten Block sodann im rechten Winkel zu den durch Abtrennung der Schwarten gebildeten Schnittflächen in eine mehr oder minder große Anzahl von Dielen und Bohlen auftrennt. Bretter und Bohlen aus der Blockmitte, bei denen die Schnittfläche in der Richtung der Markstrahlen verläuft (Spiegelschnitt), werden als Kernbretter, Kernbohlen bezeichnet, trotzdem diese Bezeichnung streng genommen nur der den Kern enthaltenden Mittelbohle zukommt. An ihnen verlaufen die Jahrringe im Querschnitt annähernd rechtwinklig zur Schnittfläche, sie werfen und verziehen sich weniger, als die im Block den Schwarten zunächstgelegenen Seitenbretter, an denen eine

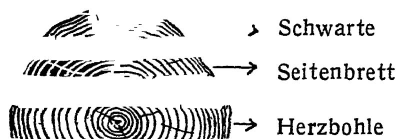


Abb. 1.

größere Zahl von Jahresringen im Querschnitt bogenförmig verläuft. Im Kiefernholzhandel spielen die sogenannten astreinen Seitenbretter, die beim Einschnitt kieferner Balken seitlich abgetrennt werden, eine wichtige Rolle, s. Abb. 1.

Die Maß- und Berechnungseinheiten sind bei dem dem Massenverbrauch dienenden Tannenholze außerordentlich verschieden: Stück, Breitezentimeter, Breitezolle und ihr mehrfaches z. B. „Hundert Zwölfer“ gleich 12 Breitenfuß, laufende Längenfuß und Längenmeter und ihr mehrfaches z. B. ein Schock gleich 450 laufenden Metern (Berliner Usance), Quadratfuß, Quadratmeter, Kubikfuß und Kubikmeter. Nicht minder mannigfaltig ist die Sortierung, für die in fast jedem Ursprungsgebiet besondere Grundsätze und Bezeichnungen bestehen. Von „unsortierter“ oder „sägefallender“ Ware spricht man, wenn eine Auswahl und Sortierung überhaupt nicht erfolgt, sondern der Kauf die aus einer bestimmten Rundholzmenge gewonnene Ware mit Ausschluß der Schwarten und der Brenn- oder X-Borde umfaßt. Von besonderer Bedeutung sind die im süddeutschen und rheinischen Holzhandel üblichen Qualitätsbezeichnungen in absteigender Folge:

1. Reine und halbreine Ware (R. u. HR.),
2. Gute Ware (G.),
3. Ausschußware (A.),
4. X-Bretter, Feuer- oder Brennbord (X.).

Eine Sonderheit dieses wichtigen Produktionsgebietes sind auch die 3 m langen „Kanalbord“ von 22 mm Stärke und die ebenfalls 3 m langen „Mainbord“ (Mainbretter) von 18 mm Stärke. Bei nordischen und russischem Weiß- und Rotholz werden „Kron“, „erste Wahl“, „zweite Wahl“ und „Brack“ unterschieden. Im übrigen sei auf die Holzhandelsgebräuche verwiesen.

Die amerikanischen Kiefernhölzer (Pitch-pine-, Carolina-pine, Shortleaf-pine, Yellow-pine usw.) kommen besäumt nach englischem Maßsystem eingeschnitten in wechselnden, um je einen Fuß steigenden Längen auf den Markt. Die Berechnung erfolgt hauptsächlich nach englischen Kubikfußen, die Weiterberechnung im Originalmaß oder nach Quadrat- und Kubikmetern.

K. Schnittmaterialien und Halbfabrikate für besondere Zwecke. Außer zu den unter A bis I verzeichneten Produkten wird Holz in den Säge- und Hobelwerken noch zu vielerlei Spezialartikeln verarbeitet, unter denen die nachfolgend bezeichneten hervorzuheben sind:

a) Eisenbahnschwellen. Sie werden vorwiegend aus Eiche, Kiefer und Lärche, seltener aus Buche, Tanne und Fichte, in Frankreich und Italien auch aus Edelkastanie hergestellt. Der Bedarf wird durch die Eisenbahnverwaltungen in der Regel im Wege der öffentlichen Submission ausgeschrieben, teilweise auch durch freihändige Vergebung der Lieferungen gedeckt. Die Ansprüche an die Ausmaße, an Form und Qualität sind in von den Eisenbahnverwaltungen herausgegebenen „Besonderen Bedingungen“ festgelegt, außerdem unterrichten darüber die Unterlagen der Bedarfsausschreibungen.

Es sind zu unterscheiden:

1. Weichenschwellen von rechteckigem Querschnitt, vollkantig, 2,5—7 m lang, 25—30 cm breit, 16 cm hoch.
2. Bahnschwellen 1. Klasse (für Hauptbahnen) von zumeist trapezförmigem Profil, 2,7 m lang, 26 cm breit, 16 cm hoch. (Maße nach den Vorschriften der preußischen Staatsbahnverwaltung.)
3. Bahnschwellen 2. Klasse (für Nebengeleise und Nebenbahnen). 2,40 m lang, 25 cm breit, 14 cm hoch.

Geringere Abmessungen haben Schwellen für Klein-, Feld- und Waldbahnen.

Die Eisenbahnschwellen werden sowohl beschlagen (gebeilt, bezimmert) als auch

gesägt geliefert. Wert gelegt wird auf gesundes Material, sonst sind die Qualitätsansprüche nicht hoch und es werden deshalb vorwiegend Rundhölzer geringerer Qualität zu Schwellen verarbeitet. Vor der Verwendung werden sie einer Imprägnierung gegen Fäulnis unterzogen. Der Bedarf Deutschlands betrug vor dem Kriege rund 5 000 000 Stück jährlich.

b) Spundbohlen. Hauptsächlich aus Tanne, Kiefer, Lärche und Eiche hergestellt, durchschnittlich 50—80 mm stark, an den Kanten mit Nut und Feder versehen, rauh und gehobelt, finden für Fußböden in Güterschuppen, zu Scheunentennen, als Brückenbelag usw. Verwendung.

c) Rauhspundbretter. Vorwiegend aus Tanne und Kiefer, 1″ und $^5/_4$″ stark (22—32 mm) an den Kanten mit Nut und Feder versehen, werden als Verschalung, als Blindfußboden, zu Verschlägen und untergeordneten Bauarbeiten gebraucht. (Abb. 2.)



Abb. 2. Gespundete Bretter.



Abb. 3. Stabbretter.

d) Stabbretter aus Tanne und Kiefer sind beiderseits gehobelte, mit Nut und Feder und außerdem mit einem Profil versehene Bretter von einheitlicher Breite und verschiedener Länge, die vorwiegend aus 1″ starkem Holze hergestellt und zu besseren Verschlägen, einfachen Wandtäfelungen usw. gebraucht werden. (Abb. 3.) Nach Deutschland gelangen große Mengen Stabbretter aus nordischer Tanne in folgenden Querschnittmassen zur Einfuhr: ½ × 4¾″, $^5/_8$ × 6¾″, ¾ × 5¾″, $^7/_8$ × 6¾″.

Auch Pitch-pine und Red-pine werden öfters zu Stabbrettern verarbeitet. Für die einheimische Ware bildet das Quadratmeter die Berechnungseinheit, während der Preis für ausländische Ware vielfach auch für 100 Quadratfuß englisch festgesetzt wird.

e) Fußbodenbretter gelangen gehobelt, sowohl glattkantig als auch mit Nut und Feder versehen auf den Markt. Sie werden vorwiegend aus schmäleren 1″ und $^5/_4$″ starkem Tannen- und Fichtenschnittmaterial hergestellt. Sehr geschätzt sind nordische Tannen- und Fußbodenbretter, die in einem einheitlichen Breitenmaß von 6¾″ englisch, in den Stärken von $^9/_8$ und $^7/_8$″ englisch, in verschiedenen um je 1 Fuß steigenden Längen von 6—23 Fuß, englisch und in erster und zweiter Qualität hergestellt und geliefert werden. Ferner Pitch-pine-Fußbodenbretter, die infolge ihres hohen Harzgehaltes sehr dauerhaft sind. Sie gelangen in verschiedenen um je 1′ steigenden Längen in Breiten von 5¾″ (14, 6 cm) und 6¾″ (17 cm) englisch und in Stärken von 1″ (23 mm) und $^5/_4$″ (28 mm) auf den Markt. Minderwertig sind Red-pine-Fußbodenbretter (Red-pine ist die Handelsbezeichnung für das Splintholz von Pitch-pine), die in ähnlichen Maßen hergestellt werden. Berechnet werden Fußbodenbretter vorwiegend nach Quadratmetern, in ausländischer Ware auch nach 100 Quadratfuß englisch.

f) Fußleisten, gehobelt, an einer Kante gerundet oder profiliert, in Breiten von 10—15 cm und in Stärken von $^5/_8$″ (13 mm) und ¾″ (18 mm) aus Tanne, Fichte und Kiefer.

g) Fensterholz wird in manchen Gegenden als Kantholz in Stärken von 40 × 50, 50 × 50, 50 × 60, 60 × 60, 50 × 80 und 60 × 80 mm auf den Sägewerken eingeschnitten und in den Handel gebracht.

h) Dachschindeln aus Tanne und Fichte, seltener aus Kiefer, eine Kante zweiseitig abgeschrägt (Spitzeder), die andere mit Spitznut versehen. (Abb. 4.)



Abb. 4. Dachschindeln.

Die Längenmaße bewegen sich zwischen 30—80 cm, die Breiten zwischen 6—15 cm, die Stärken zwischen 12—20 mm. Sie finden als Dachdeckungsmaterial, außerdem als Wetterschutz zur Verschalung von Gebäudemauern Verwendung. Es ist zwischen den handgefertigten (gespaltenen) Hand- oder Spaltschindeln und den gesägten oder Maschinenschindeln zu unterscheiden. Die Handschindeln werden aus Rollen (Ausschnitten) entsprechender Länge zumeist in radialer Richtung (Spiegelrichtung) herausgespalten. Maschinenschindeln werden auf der sogenannten Schindelmaschine, die das Auftrennen und die Herstellung der Spitzfeder bzw. Spitznut in einem Durchgange ausführt, hergestellt. Zuweilen sind auch noch Hobelmesser zum Glätten der Oberfläche vorhanden. Als Berechnungseinheit werden in der Regel 100 oder 1000 Stück angenommen. Schmale Bretter in handels-

üblichen Längen nach Art der Schindel mit Spitzfeder und Spitznut versehen werden Schindelbretter genannt und vorwiegend zur Verschalung benutzt. Legschindeln (Dranitzen) nennt man in Österreich gespaltene Schindeln von rechteckigem Querschnitt (ohne Nut und Feder), die glatt nebeneinander genagelt werden.

i) Zierschindeln aus Tanne, Fichte, Kiefer, und Eiche von kleinem Format, vielfach an einem Ende schuppenartig halbrund abgefräst, werden zum Verschalen von Giebeln und Wandflächen als Schmuck und als Wetterschutz benutzt.

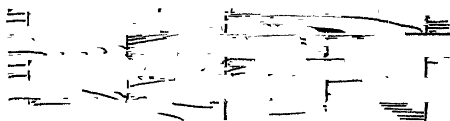


Abb. 5. Schiffs- oder Riemenboden.

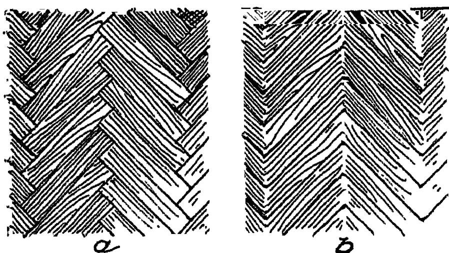


Abb. 6. Fischgratboden.
a) deutsche Art. b) französische Art.

k) Parkettstäbe (-Friese), -Riemen) aus Eiche, gedämpftem Buchenholz, zuweilen auch aus Ahorn, dienen zur Herstellung von Parkettfußböden. Von den Sägewerken werden sie zumeist nur in Form von Rohfriesen geliefert, die weitere Verarbeitung erfolgt mit Spezialmaschinen. Gebräuchliche Längen der Rohfriese sind 25, 32, 37, 42, 52 und 62 cm. Die Breiten bewegen sich um je 1 cm ansteigend zwischen 6,5 und 11,5 cm, die üblichsten Stärken sind 26 und 32 cm. Die fertigen Parkettstäbe sind an den Kanten mit Nut und Feder versehen. Zum Verlegen in Asphalt werden Parkettstäbe mit einem Gratfalz an der unteren Seite hergestellt. Bevorzugte Verlegungsarten sind der Riemen oder Schiffboden (Abbildung 5) und der Fischgratboden, auch Kapuziner- oder Stabfußboden genannt (Abbildung 6).

l) Kistenteile. Zu Kisten bestimmter Einheitsgrößen werden die Bestandteile von den Sägewerken vielfach nach Maßangabe fertig zugeschnitten geliefert.

m) Jalousiebrettchen 4—5 mm stark, 5—6 cm breit, aus Fichte und Kiefer, werden als Bestandteil der sogenannten Brettchenjalousien fertig bearbeitet geliefert. Hauptproduzenten sind einige bayrische Sägewerke.

n) Stellmacherholz (Wagnerhölzer): Radfelgen, Radspeichen, Subbien. Für die Stellmacher werden in den Sägewerken Radfelgen aus Buchenholz (seltener aus Eschenholz) in vorgeschriebenen Maßen zugeschnitten und geliefert. Außer diesen geschnittenen Felgen werden in Holzbiegereien unter Dampfanwendung gebogene zweiteilige Felgen hergestellt. Die Sägewerke fertigen des weiteren Rohhölzer zu Radspeichen, die entweder gespalten oder der Faserrichtung folgend geschnitten werden. Als Material dienen Esche, feste Eiche, Buche, Akazie usw. Aus Ungarn und den südslavischen Gebieten werden nach den Mittelmeerländern in großem Umfange gespaltene und gebeilte Wagnerhölzer von quadratischem Querschnitt (85×85 und 115×115 mm) in Längen von 2,1, 3,1, 4,2, und 5,2 m unter der Bezeichnung „Subbien" ausgeführt. Die Berechnung geschieht vorwiegend nach einem Einheitspreis für 100 Stück.

o) Resonanzholz ist die Bezeichnung für ein von der Musikinstrumentenindustrie benutztes Holzsortiment. Als solches kommt vorwiegend ast- und kernfreies, sehr feinjähriges Fichtenholz aus 200 bis 300 jährigen Urwaldbeständen des bayrischen Waldes, des Böhmerwaldes, der Karpathen und der bosnischen Wälder in den Handel. Die dafür bestimmten 1,26 bis 2,52 m langen Rundlinge werden kreuzweiß gespalten, die Viertelhölzer in der Spiegelrichtung durch Spalten oder Sägen noch weiter aufgetrennt, so daß Brettchen von 12 mm Stärke und 10 cm Mindestbreite entstehen. Auch nach der Klangfähigkeit ausgesuchtes, im Spiegelschnitt aufgetrenntes Holz der Buche, der Weißbuche, und des Weißahorns wird als Resonanzholz gehandelt. Die Preise sind verhältnismäßig hoch.

p) Holzstöckelpflaster. Wegen seiner Schalldämpfung sehr beliebt ist das Holzstöckelpflaster, das vorwiegend auf Beton oder in Asphalt verlegt wird. Es wird aus gegen Fäulnis imprägnierten Hölzern, zumeist aus Buche, Pitch-pine, Lärche und anderen harzreichen Hölzern, neuerdings auch aus den durch ihre Härte ausgezeichneten überseeischen Hölzern Karri, Yarrah, Tallowwood und Blue gum

hergestellt. Die Längenmaße der prismatischen Klötze schwanken von 8—18 cm, die Breiten bewegen sich zwischen 15—24 cm, die Stärken zwischen 8—18 cm.

q) Späne aus Fichten- und Tannenholz, auch aus Pappel, Aspe, Weide, Linde werden mit dem Reifmesser oder mit Spanhobelmaschinen hergestellt und finden Verwendung als Flechtmaterial bei der Etui- und Schachtelherstellung, in der Schuhmacherei, Buchbinderei usw. Rotbuche und Haselstrauch liefern Klärspäne. Neuerdings werden Späne auch nach Art der Furniere hergestellt.

r) Holzdraht wird mit Spezialmaschinen, vereinzelt auch noch mit einem hobelartigen Instrument in der Hausindustrie erzeugt. Hauptkonsumenten sind die Zündholzfabriken, die Korbmacher und Fleischer. Die bestgeeigneten Hölzer sind Fichte, Tanne, Kiefer, Aspe, Pappel, Birke und Linde.

s) Holzwolle wird in vielen Holzbearbeitungsbetrieben als Nebenprodukt hergestellt und zwar mit einfach und mehrfach wirkenden Spezialmaschinen (Holzwollemaschinen). Verarbeitet werden vornehmlich Fichte, Tanne, Kiefer, Buche, Aspe, Pappel und Erle in Form von Rollen (Ausschnitten). Die Stärke der Holzwollspäne steigt von 0,5—3 mm, die Breite hält sich in der Regel zwischen 2 und 6 mm. Holzwolle findet Verwendung als Pack-, Streu- und Polstermaterial, in den feinsten Sorten auch als Scharpieersatz für chirurgische Zwecke. Weiter verarbeitet wird sie zu Seilen, Matten, Garbenbindern usw.

4. Furniere sind Holzblätter, deren Wesensmerkmal in der geringen Stärke gegeben ist. Sie werden in Stärken von 0,5—4 mm hergestellt, wobei die Stärkenmasse zwischen 1 und 2 mm den Hauptumsatz bestreiten. In gleicher Weise wie Furniere hergestellte Holzplatten von 4 bis 10 mm Stärke werden als Dickten bezeichnet und gehandelt. Die Vermessung erfolgt vorwiegend nach Quadratmetern. Zu Furnieren werden ausgesucht schöne Stämme (Wahlhölzer) fast aller, insbesondere aber der edleren Holzarten verarbeitet. Für den Massenumsatz kommen vorwiegend in Frage: Eiche, deutscher, amerikanischer, italienischer und kaukasischer (türkischer) Nußbaum, die echten Mahagoniarten (Kuba, Honduras), die afrikanischen Mahagoniarten (Sapeli, Okumé, Elobi usw.), Esche, Ahorn, Kirschbaum, Rüster, Birnbaum, Birke, Erle, Pappel, Kiefer, Whitewood, Palisander, darüber hinaus eine Unzahl durch Farbe und Maserung ausgezeichneter Edelhölzer.

Hinsichtlich des Verwendu zweckes unterscheidet man:

a) Blind- oder Absperrfurniere, die aus minderwertigen, gut stehenden Hölzern angefertigt werden. Sie werden kreuzweise verleimt oder quer zu Faser zweiseitig auf Massivholzplatten geleimt, wodurch diese am Schwinden und Quellen gehindert werden und im Volumen ziemlich unveränderliche Platten (Sperrholz) ergeben. Für den gekennzeichneten Zweck besonders geschätzt sind:

Pappel, Whitewood, Okumé- (afrikanisches) Mahagoni, Aspen- und Erlenfurniere (vgl. Sperrholz).

b) Außen- oder Edelfurniere, mit denen Sperrholz- oder Blindholzplatten beleimt werden. Für diesen Zweck werden fast alle Hölzer verwendet, die sich durch schöne Maserung und Naturfarbe auszeichnen. Zahlreiche, besonders kostbare Edelhölzer können nur in Form von Furnieren verwendet werden, weil sie als Masivholz nicht in ausreichenden Massen gewonnen werden und Erzeugnisse daraus sonst unerschwinglich teuer würden. Man unterscheidet schlichte oder streifige, wellige, figurige und blumige Maserung. Sehr geschätzt und teuer sind ferner die sogenannten Wurzelmaserfurniere, die aus den Wurzelstöcken der Ulme, des Nußbaumes und verschiedener ausländischer Bäume gewonnen werden. Von Bedeutung sind insbesondere. Thuja-, Amboina-, Birken-, Eschen-, Nußbaum-, Ulmen-Maser. Durch besondere Schönheit der Maserung zeichnen sich außerdem die sogenannten Vogelaugenahorn- und die ungarischen Blumeneschenfurniere aus, (beides Schälfurniere), ferner die sogenannten Mahagonipyramiden, die aus Astgabelungen der Mahagonibäume gewonnen werden.

In Beziehung auf die Herstellung sind zu unterscheiden:

a) Sägefurniere, die auf Furniersägemaschinen unter Benutzung besonders dünner Sägeblätter hergestellt werden. Die Spuren des Sägeschnitts an der rauhen Oberfläche machen sie leicht erkennbar. Die Stärke ist nach unten beschränkt und geht selten unter 1 mm herab.

b) Messerfurniere, die auf Furniermessermaschinen in ebener Fläche hobelspanartig vom vorher gedämpften Holzblock abgetrennt werden.

c) Schälfurniere, die gewonnen werden, indem der vorher gedämpfte Holzblock um seine Achse sich drehend gegen das Schälmesser bewegt wird, so daß das Furnier in ununterbrochener Breite spiralig sich ablöst. Zu Schälfurnieren werden in

Maße zu dünnen Sperrholzplatten weiter verarbeitet. Schälfurniere sind minderwertig, weil ihre Zugfestigkeit durch vielfache Überschneidung der Holzfasern herabgemindert ist. Sie sind an der ununterbrochenen figurigen Maserung leicht kenntlich.

Dem Preise nach stehen Sägefurniere infolge des größeren Schnittverlustes an erster, Messerfurniere an zweiter, Schälfurniere an dritter Stelle. Durch die Verwendung von Furnieren, mit denen minderwertige Kernhölzer bekleidet (beleimt) werden, ist es möglich, die Schönheit ausgesuchter Stämme vorteilhaft auszunutzen. Durch Auswahl und Zusammensetzung kann die als ein natürliches Ornament wirkende Maserung zu hoher dekorativer Wirkung gebracht werden. In der Verwendung von Furnieren eine auf Täuschung abzielende Technik zu erblicken, ist eine irrige, durch nichts gerechtfertigte Auffassung, denn werkgerecht furnierte Arbeiten sind solider und dauerhafter, als solche aus Massivholz.

5. Sperrholz werden Holzplatten genannt, bei denen Holzschichten in ungerader Zahl (dreifach, fünffach, siebenfach usw.) kreuzweise miteinander verleimt sind zu dem Zwecke, durch die wechselseitige Bindung das Schwinden und Quellen unmöglich zu machen und einen möglichst unveränderlichen, „gut stehenden" Holzkörper zu schaffen. Es sind zwei Herstellungsmethoden zu unterscheiden:

a) Auf einer Massivholzplatte (Blindholzplatte) werden gleichzeitig auf beiden Seiten quer zur Faserrichtung Furniere (Blindfurniere) oder Dickten geleimt. Auf die in dieser Weise dreifach verleimte Platte wird beiderseitig gleichzeitig das Außen- oder Edelfurnier aufgeleimt und zwar so, daß dessen Holzfaser rechtwinklig zum Blindfurnier und parallel mit der Blindholzplatte verläuft (fünffache Verleimung). In dieser Art werden vorwiegend dickere Platten von 15—30 mm Stärke ausgeführt.

b) Eine ungerade Zahl von Furnierschichten wird kreuzweise verleimt in der Weise, daß auf ein stärkeres Mittelfurnier zunächst auf beiden Seiten gleichzeitig je ein Furnier geleimt wird; auf die so gewonnene dreifach verleimte Platte, werden nach der Austrocknung beiderseitig Furniere geleimt usf. Dieses Verfahren findet vorwiegend bei der Herstellung dünner Platten von 3—15 mm Stärke Anwendung.

Es wäre zweckmäßig, die Bezeichnung „Sperrholz" auf die ersterwähnte Ausführungsart zu beschränken und die zweite Art als Kreuzholz zu bezeichnen.

Als Blindholz wird Kiefer bevorzugt, doch findet auch Tanne umfassend Verwendung. Sehr geeignet sind ferner Pappel, Weide, Aspe, Gaboon-Mahagoni und Whitewood (Amerikanischer Tulpenbaum). Das beste Blindholz ergeben Kernbretter, bei denen die Jahresringe senkrecht zur Fläche verlaufen, weil sie die geringste Neigung zum Werfen und Verziehen haben. Einige Sperrholzfabriken verleimen die Blindholzplatten aus möglichst schmalen Stäben und zwar so, daß die Jahresringe wie bei Kernholz senkrecht zur Fläche stehen; sie erzielen dadurch ein sehr hochwertiges Sperrholz ganz besonders dann, wenn Kiefer als Blindholz verwendet wird. Die zweckentsprechende Wahl und Zurichtung des Blindholzes ist für den Wert der daraus gefertigten Sperrholzplatten von ausschlaggebender Bedeutung. Die Versuche, die Kraft des Blindholzes zu brechen, und seine Neigung zum Werfen und Verziehen zu verhindern durch regelmäßig verteilte Durchbohrungen, durch beiderseitige kreuzweise Einschnitte mit der Kreissäge bis zur Hälfte der Plattenstärke usw. haben sich nicht sonderlich bewährt; sie sind zum mindesten kein Hilfsmittel, welches eine geringere Sorgfalt bei der Auswahl des Blindholzes rechtfertigen könnte.

Als Absperrfurnier (Blindfurnier) werden gemesserte und geschälte Furniere und Dickten von zähen, langfaserigen Hölzern niederer Preislage bevorzugt, insbesondere Whitewood, Gaboon-Mahagoni, Aspe, und Pappel; minder geschätzt sind Erle und Buche. Bei stärkeren Platten mit Massivholz-Mittelschicht ist die Verwendung von Schälfurnieren zum Absperren nicht zu empfehlen, weil ihre durch die vielfachen Überschneidungen der Faser herabgeminderte Zugfestigkeit nicht ausreicht, die Schwind- und Quellkraft der Blindholzplatte zu binden. Sägefurniere kommen vorwiegend nur bei der Herstellung von dreifachen Kiefersperrholzplatten bester Qualität in Frage. Zu dünnen Sperrholzplatten von 3—15 mm Stärke werden außer den obgenannten Blindfurnieren auch Buchen- und Birkenfurniere verarbeitet, in ganz besonders großen Mengen jedoch Schäl- und Messerfurniere aus russischer Erle.

Die Unveränderlichkeit bzw. das „gute Stehen" ist in sehr hohem Maße von dem Stärkeverhältnis der einzelnen Schichten abhängig. Bei dreifacher Verleimung soll es möglichst dem Verhältnis 1 : 2 : 1 entsprechen, d. h. die beiden äußeren Schichten sollen zusammen so dick sein, wie die Mittelschicht. Bei 8 mm starken Sperrholzplatten z. B. soll auf eine 4 mm dicke

Mittelschicht beiderseits Absperrfurnier von 2 mm Dicke geleimt werden, so daß 2 + 4 + 2 mm die Plattenstärke von 8 mm ergeben. Eine Beschränkung ist dadurch gegeben, daß sich Dickten über 6 mm Stärke nicht gut messern bzw. schälen lassen. Bei Verwendung einer 6 mm starken Mittelschicht und eines beiderseitigen Absperrfurniers von je 3 mm ergibt sich eine Plattenstärke von 12 mm. Sollen durch kreuzweise Verleimung ohne Massivholzeinlage stärkere Platten hergestellt werden, so geht man zumeist zu fünffacher Verleimung über, so daß man beispielsweise durch Verleimung von 2 + 3 + 6 + 3 + 2 mm starker Furniere und Dickten eine Platte von 16 mm Stärke erhält. Bei Platten mit Massivholzeinlage kann von dem Verleimungsverhältnis 1:2:1 um so eher abgewichen werden, je mehr Sorgfalt der Auswahl und der Zusammensetzung des Blindholzes entgegen gebracht worden ist. 2 mm starke gemesserte Absperrfurniere sind für Blindholzplatten bis zu 16 mm Stärke genügend, darüber hinaus werden 2½, 3 und 4 mm starke Absperrfurniere gebraucht. Eine 30 mm starke Sperrholzplatte ergibt sich beispielsweise durch Absperren einer 22 mm starken Blindholzplatte beiderseits mit 3 mm starkem Absperrfurnier. Unerläßlich ist, daß die Zusammensetzung jeder Sperrholzplatte von der Stärkemitte aus nach beiden Seiten gleichmäßig ist. Jede Unregelmäßigkeit, d. h. jeder Stärkeüberschuß auf einer Seite hat das Werfen und Verziehen der Platte zur Folge. Die Außen- oder Edelfurnierung wird, gleichgültig ob sie im Sperrholzwerk oder in der Werkstatt des Verbrauchers zur Ausführung kommt, zumeist verhältnismäßig dünn, vorwiegend in 1—1½ mm Stärke gewählt, schon mit Rücksicht auf den hohen Preis der für diesen Zweck ausgesucht schönen Furniere. Die einzelnen Schichten der Sperrholzplatten werden überwiegend mit Leim verbunden und zwischen zum Zwecke der Verflüssigung des Leimes erwärmten Metallplatten (Zulagen) gepreßt. Teilweise werden auch wasserfeste Kaltleime gebraucht, bei denen Kasein den Hauptbestandteil bildet.

Die Sperrholzwerke verfügen über große Trockenkammern, in denen das Rohmaterial einer nachhaltigen Trocknung unterzogen wird. Die Vorrichtung der Blindholzplatten erfolgt mit Kreis- und Pendelsägen, mit Abricht-, Füge- und Dicktenhobelmaschinen, das Verleimen unter Benutzung von Wärmeplatten in Handarbeit, teilweise mit Fugenleimmaschinen und vielgestaltigen Preßvorrichtungen. Zum Ablängen der Furniere werden teils feinzähnige Kreissägen gebraucht, teils sogenannte Furnierscheren d. s. Maschinen, die den in der Papierindustrie verwendeten Papierscheren gleichen. Das Fügen der Furniere wird vielfach noch in Handarbeit ausgeführt; mehr und mehr kommen jedoch besondere Furnierfügemaschinen und Furnierbestoßmaschinen in Gebrauch. Der Leim wird in gut eingerichteten Werken beiderseits gleichzeitig mit Leimauftragemaschinen, in großem Umfang jedoch auch noch in Handarbeit aufgebracht. Die Pressung erfolgt in großen hydraulischen Pressen mit durch Dampf heizbaren Zulagen, bei kleineren Tafeln und Platten in abgepaßten Maßen auch in Schraubspindelpressen (Furnierpressen), die im letzten Jahrzehnt eine wesentliche Vervollkommnung erfahren haben, und die sich in steigendem Maße auch in den größeren Tischler- und Holzbearbeitungswerkstätten einbürgern. Die fertigen Platten bedürfen einer sorgsamen Austrocknung, Lagerung und Pflege, wenn sie sich nicht werfen und verziehen sollen.

Das Absperren ist ein altes, in guten Tischlerwerkstätten seit langem eingebürgertes Verfahren. Die Sperrholzfabrikation, die als Spezialität betrieben um 1890 einsetzt und die seit dieser Zeit sowohl hinsichtlich der angewendeten Erzeugungsverfahren als auch des Umfanges der Produktion in einem stetigen Fortschritte begriffen ist, hat dieses Verfahren übernommen und weiter ausgebaut. Sie ist heute eine der wichtigsten und bedeutendsten Zweige der Holzindustrie.

An handelsüblichen Erzeugnissen haben sich im Laufe dieser Entwicklung folgende Sperrholzsorten herausgebildet:

a) Dreifach verleimte Roh-Sperrholzplatten in den Größen 4,50 × 1,50 und 2,25 × 1,50 m mit Blindholzeinlage, in Stärken von 15—30 mm, bei denen eine nachfolgende Edelfurnierung im Betriebe des Verbrauchers vorausgesetzt wird, vorwiegend mit Gaboon-Mahagoni, Whitewood oder Pappel abgesperrt.

b) Sperrholzplatten der gleichen Art, bei denen auf die Auswahl und die Zusammensetzung des Absperrfurniers mehr Wert gelegt ist, und die zu Arbeiten verwendet werden, an denen das Absperrfurnier äußerlich sichtbar bleibt und eine nachfolgende Edelfurnierung nicht notwendig ist, beispielsweise zu inneren Möbelteilen, deckend weiß oder farbig lackierten Arbeiten usw.

c) Sperrholzplatten der unter 1 verzeichneten Art und Größe, jedoch aus kreuzweise verleimten Dickten und Furnieren ohne Blindholzeinlage, in Stärken von 3—15 mm, die teils unverändert, teils

als Rohholz mit nachfolgender Edelfurnierung zu Füllungen, Rückwänden usw. bei besseren Möbel- und Tischlereierzeugnissen zur Verwendung kommen.

d) Dreifach verleimtes Kiefernsperrholz in den unter 1 genannten Maßen, verschiedentlich auch in kleinerem Format, bei dem eine Blindholzplatte oder eine minderwertige Dickte beiderseits mit gesägtem oder gemessertem Furnier abgesperrt ist; sie werden für Füllungen, Rückwände usw. vorwiegend 6, 7, 8, 9, 10 und 12 mm stark, für Platten, Möbelseiten und dergl. in Stärken von 16, 18, 20, 22, und 25 mm ausgeführt und zu Arbeiten aus Kiefernholz verwendet. Von gemesserten Außenfurnieren muß, da Kiefer sich schlecht messert und die Oberfläche leicht mehr oder minder brüchig ausfällt, viel herunter geputzt werden; deshalb verdienen Platten mit gesägten Außenfurnieren trotz des höheren Preises den Vorzug.

e) Eichensperrholzplatten fünffach verleimt, in Stärken von 6—30 mm, durch Edelfurnierung von unter a genannten Rohsperrholzplatten mit gesägten oder gemesserten Eichenfurnieren hergestellt; sie finden zu Füllungen, Platten, Seiten, Böden eichener Möbel und Bautischlerarbeiten Verwendung.

f) Eichensperrholzplatten, von 3 bis 10 mm Stärke dreifach verleimt, mit einer Blindholzdickte als Mittellage und äußerlicher Absperrung mit Eichenmesser- oder Sägeschnittfurnier, die vorwiegend zu Füllungen, Rückwänden, Schubladböden bei eichenen Möbeln und Holzerzeugnissen verwendet werden.

g) Erlensperrholz drei- und fünffach aus Schälfurnieren oder Messerfurnieren verleimt, in Stärken von 3—12 mm und Plattengrößen von 150×150 cm, 150×250 cm und 150×450 cm, die zum größten Teil aus Rußland und Polen eingeführt werden; sie finden in außerordentlich großen Mengen zu Füllungen, Rückwänden, Schubladböden und dergl. an minderwertigen Möbeln, Tischlerarbeiten Verwendung.

k) Sperrholz in vorbezeichneter Art und für gleiche Verwendungszwecke, jedoch in Buche, Aspe und Birke, die letztgenannten beiden infolgedessen von weißer Farbe.

i) Sperrholz in abgepaßten Maßen. Von kleineren Betrieben werden in beträchtlichem Umfange Tischplatten, Möbelseiten, Füllungen, Rückwände, Schubladböden, in abgepaßten Maßen und in wechselnder Zusammensetzung für die Massenfabrikation von Möbeln, Türen, Musikinstrumenten usw. geliefert.

k) Spezialartikel in Sperrholz. Unter ihnen nehmen gelochte und ungelochte, glatte und gepreßte Furnierstuhlsitze in Birke, Aspe und Buche eine erste Stelle ein. Spezialartikel sind ferner eben und gebogen verleimte Platten und Teile für den Bau von Flugzeugen, Karosserien, Wasserfahrzeugen, von Etuis, Koffern, Nähmaschinenkästen usw.

Das Sperrholz erobert sich immer neue Verwendungsgebiete und wird in der Holzproduktion und -verarbeitung der Zukunft fortgesetzt eine große Rolle spielen.

6. Spaltholz. Die Gewinnung von Werkstücken durch Spalten von Rundholzausschnitten entsprechender Länge hat den Vorzug, daß das Auftrennen in der Faserrichtung erfolgt, wodurch eine Schwächung des Holzes durch schräges Überschneiden der Fasern vermieden wird. Gespaltenes Holz besitzt infolgedessen den höchstmöglichen Grad von Festigkeit und Elastizität. Besondere Bedeutung hat das Spaltholz für die Herstellung von Holzgefäßen in der Form von Faßholz (Stabholz, Dauben, Binder-, Böttcher-, Küferholz).

Die Herstellung erfolgt vorwiegend im Walde; sie wird in der Regel in Akkord vergeben, besteht im Fällen der Bäume, Ablängen der Rundholzausschnitte, dem „Einlegen der Dauben" (Vorzeichnung der Spaltrichtung an den Hirnholzflächen), dem Spalten der „Miesel" (Nutzstücke, die noch drei bis vier Dauben ergeben), Herausspalten der Dauben aus den Mieseln, in dem Abspalten des Splintholzes (bei Eiche) und des Kernholzes, Behacken der Dauben zur gewünschten Form, Glätten der Oberflächen mit dem Breitbeile und Stapeln zum Zwecke der Lufttrocknung. Das Spalten geschieht stets radial, d. h. in der Richtung der Markstrahlen. Zur Verwendung kommen vorwiegend Eiche (Stiel- und Traubeneiche, amerikanische Weißeiche; unverwendbar ist Zerreiche), Buche, Nadelhölzer (Fichte, Kiefer, Tanne, Lärche), in den Mittelmeerländern auch Edelkastanie. Hauptproduktionsgebiete sind: Kroatien, Slawonien, Bosnien, Rumänien, Südungarn, außerdem Polen. Von beiden Gebieten aus erfolgt eine umfangreiche Ausfuhr nach den Süd- und westeuropäischen Ländern.

Haupthandelsartikel bilden:

a) Eichene Faßdauben. Unterschieden wird deutsches und französisches Binderholz. Das erste ist stärker, vielgestaltiger in Formen und Massen und wird nach dem Faßinhalte (Eimer oder Hektoliter) gehandelt, d. h. als Berechnungseinheit gilt die Gesamtbreite der zu einem

Faß bestimmten Inhalts erforderlichen Dauben und Bodenstücke. Das französische Faßholz ist schwächer und wird in einer geringeren Zahl von Sorten hergestellt. Die Normaldaube ist 36″ = 0,98 m lang, 1″ = 27 mm stark und 4—6″ = 108—162 mm breit. Die Berechnung erfolgt nach der Stückzahl.

b) Faßdauben aus Buchenholz: Sie werden zu Fässern für den Versand von Petroleum und Naphta, Butter und Fett, Mehl und Korinthen, von Zement, Nägeln usw. verarbeitet. Für alkoholische Flüssigkeiten sind buchene Faßdauben weniger geeignet. Eines der gebräuchlichsten Maße ist: 80 cm lang, 11—16 cm breit, 11 bis 14 mm stark. Zu Fässern für trockene und dickflüssige Waren werden vielfach auch gesägte Dauben aus Buchenholz gebraucht.

c) Dauben aus Nadelholz für Böttcherwaren (Kübel, Bottiche, Schaffel usw.) aus gutspaltbarem Fichten-, Tannen- und Kiefernholz. Sie werden zumeist von den Böttchern selbst aus Zeugholz (Ausschnitten) gespalten. Aus gesägten und auf Spezialmaschinen vorgerichteten Nadelholzdauben werden auch Packfässer für Zement, Obst, Mehl und dergleichen hergestellt. Nähere Angaben finden sich in den Handelsusancen, ferner bei Danelowsky und bei Hufnagl (siehe Fachliteratur).

Zur Gruppe des Spaltholzes gehören auch das Resonanzholz, die Spaltschindel, bestimmte Wagnerhölzer (Subbien), die bereits erwähnt worden sind.

IV. Holzbearbeitung. Roden (Umschroten). Umlegen der Bäume durch Ausgraben des Wurzelstockes und Abhacken der Wurzeln. Seit Jahren finden auf Hebelwirkung beruhende Rodeapparate (u. a. Adolph Pieper, Mörs a. Rhein) Verwendung.

Fällen. Umlegen der Bäume durch Absägen über dem Wurzelstock mit Handsägen („zweimännige“ Sägen, Schrot-, Treck-, Trumm- und Bügelsägen mit gerader oder bogiger Zahnspitzenlinie). Neuerdings werden zum Fällen namentlich bei Massenbetrieb auch mit Dampf oder Elektrizität angetriebene Baumfällmaschinen (u. a. „Sektor“ d. F. Hanson & Co. Kom.-Ges., Lübeck) benutzt. Die Entfernung der Wurzelstöcke geschieht nach dem Fällen durch Ausroden mit Axt und Hacke, in zunehmendem Maße unter Anwendung von Sprengstoffen und Rodemaschinen.

Sägen. Zur Holzbearbeitung finden Sägen in den mannigfaltigsten Formen Anwendung. Auf die Schnittwirkung ist die Zahnform von bestimmendem Einfluß, bei der sich insbesondere Unterschiede zwischen der Zahnung für Längsschnitt und für Querschnitt ergeben. Ausführlich unterrichtet darüber das Buch: „Sägen und Werkzeuge für die Holzindustrie“, das von der Sägenfabrik Dominicus Söhne in Remscheid-Vieringhausen herausgegeben worden ist. Zum dauernden Gebrauche der Sägen müssen die Zähne gefeilt (geschärft) und geschränkt werden. Unter Schränken versteht man die Verbreiterung der schneidenden Zahnkante durch Auseinanderbiegen oder Stauchen der Zahnspitzen, um das Klemmen des Sägeblattes zu verhindern. Außer Handsägefeilen und sog. Schränkeisen und Schränkzangen (Lessersche Schränkzange) werden zum Feilen und Schränken automatisch wirkende Maschinen mannigfaltigster Konstruktion (u. a. Gebrüder Schmalz, Offenbach) benutzt. Das Sägeblatt ist an beiden Enden mit Handgriffen versehen (Baum-, Schrot-, Trecksägen), in einen elastischen Holzbügel eingespannt (Bügelsägen), in ein aus Sägearmen, Steg und Spannschnur oder Spanndraht bestehendes Gestell eingepannt (Faust- oder Oertersägen, Hand-, Schlitz-, Absetz- und Schweifsägen). Mit Sägen der erstgenannten Art werden Bäume gefällt, die Stämme in einzelne Klötze (Blöcke, Bloche) und Ausschnitte zerlegt (abgelängt). Zum Ablängen der Stämme dienen auch Stammquersägemaschinen (Maschinen, bei denen eine Bezugsquelle nicht angegeben ist, werden von fast allen Holzbearbeitungsmaschinenfabriken hergestellt). Zur Umwandlung des Rundholzes in Schnittmaterial in den Sägewerksbetrieben dienen: Horizontalgatter, zumeist mit einem, zuweilen auch mit zwei Sägeblättern, die vorwiegend zum Schneiden von Harthölzern gebraucht werden. Vertikalgatter (Vollgatter, Bundgatter), die den Block in einem Durchgange in Bretter zerlegen und vorwiegend zum Einschnitt von Nadelhölzern Verwendung finden. Zum Zerteilen von Bohlen und Brettern in dünne Spaltborde finden Trenngatter (Spaltgatter, Walzengatter) Verwendung. Horizontale und vertikale Blockbandsägen haben sich trotz ihrer Vorzüge weniger eingeführt, weil das Sägeblatt leicht „verläuft“.

Zm Ablängen von Schnittmaterialien, dünnen Rund- und Kanthölzern werden besondere Arten von Kreissägen gebraucht und zwar, Pendelsägen, Kappsägen, Abkürzkreissägen mit ein oder mehreren Sägeblättern und Brennholzsägen. Die Schnittwirkung wird bei allen Kreissägen von einer an der Peripherie gezahnten kreisrunden Stahlscheibe, dem Kreissägeblatt ausgeübt. Kreissägen wer-

den auch zum Besäumen (Abschneiden der Baumkanten) der Bretter und Bohlen und zum Beschneiden und Auftrennen dünnerer Kanthölzer, mit mehreren Sägeblättern zur Herstellung von Latten benutzt. Ein besonders glatter Schnitt, bei dem sich das nachträgliche Behobeln vielfach erübrigt, wird mit Hobelkreissägeblättern (u. a. Maschinenfabrik Hofmann, Breslau) erzielt. In den Sägewerken, mehr aber noch in Holzbearbeitungsbetrieben aller Art findet die Bandsäge zum Längs- und Querschneiden vielseitig Verwendung. Das schneidende Werkzeug ist hier ein endloses, an einer Kante gezahntes Stahlband, welches über zwei Rollen geführt wird. Kreis- und Bandsägen werden mit festen und mit verstell- oder verschiebbaren Tischen, vielfach auch mit beweglichen Laufwagen gebaut. In der Konstruktion der einfachen Gattersäge verwandt ist die Furniersägemaschine (vgl. Furniere S. 241). Dem Ausschneiden gewölbter Faßdauben dienen die Zylindersägen (u. a. Anthon Söhne, Flensburg). In Tischlereien und sonstigen Holzbearbeitungsbetrieben werden zum Längs- und Querschneiden kleinere Band- und Kreissägen benutzt. In Handarbeit werden Längsschnitte mit der senkrecht geführten Faust- oder Örtersäge, und der wagrecht geführten Hand- oder Schlitzsäge, Querschnitte, bei denen es auf besondere Genauigkeit ankommt, mit der feinzähnigen Absetzsäge oder dem Fuchsschwanz ausgeführt. Dem Ausschneiden von Löchern dient die Loch- oder Stichsäge (Handwerkzeug). Bogenförmige Schnitte werden maschinell mit schmalen Bandsägeblättern auf der Bandsäge, feinere Ausschneidungen mit der Dekupiersäge ausgeführt. Bei Handarbeit wird für beides die Schweifsäge, gekennzeichnet durch das schmale Sägeblatt, benutzt.

Beschlagen (Bezimmern, Bewaldrechten). Bearbeitung von Rundholz mit Beil und Axt zum Zwecke der Umformung in Kantholz (vgl. 235ff.).

Spalten. Auftrennen von Holzblöcken mit Äxten und Keilen, vornehmlich zur Gewinnung von Faßholz und Brennholz (vgl. Spaltholz, Faßholz S. 244). Brennholz wird auch mit Holzspaltmaschinen (u. a. Vieselbachsche Maschinenfabrik, Sorge a. H.) erzeugt und mit Brennholzpressen gebündelt. Unter Spalten wird auch das Auftrennen von dickeren Brettern, Bohlen und Battens in dünnere Bretter (Spaltborde) mit Hilfe des Trenn- oder Spaltgatters verstanden.

Besäumen. Abschneiden der Baumkanten bzw. rechtwinkliges Beschneiden der Kanten von Brettern und Bohlen mit der Besäumkreissäge. Unterschieden wird parallele und konische Besäumung, letztere der nach oben verjüngten Stammform folgend.

Ausklinken. Ausführung rechtwinkliger Ausschnitte durch einen Längs- und einen Querschnitt.

Absetzen. Ausführung des Querschnittes bei Ausklinkungen, bei Abplattungen und bei Schlitzstücken (vgl. Holzverbindungen S. 252).

Hobeln. Das Holz wird mit Handhobeln und mit Hobelmaschinen bearbeitet 1. um ebene Flächen zu erhalten (abrichten), 2. um eine zweite Fläche oder eine Kante im rechten Winkel — gelegentlich auch in einem kleineren oder größeren Winkel — zu bearbeiten (anhobeln der Winkelkanten), 3. um den so vorgearbeiteten Stücken eine bestimmte Breite und Stärke zu geben (aushobeln, von Breiten bzw. von Stärken hobeln), 4. um genau gerade Kanten zu erhalten (bestoßen, fügen), 5. um die größtmöglichste Glätte der Oberfläche herbeizuführen (abputzen). Bei Handarbeit erfolgt die Vorbearbeitung und das Wegnehmen größerer Unebenheiten und Überstände mit Hobeln, an denen die Schneide des Hobels etwas rund geschliffen ist (Schropphobel, Schlichthobel); das Abrichten von Flächen, das Bestoßen und Fügen von Kanten geschieht mit der Rauhbank (Langhobel, Füghobel, Fügbank), zum Glätten dienen der Doppelhobel und der Putzhobel. Die Hobeleisen aller dieser Hobel, mit Ausnahme des Schropphobels und gelegentlich des Schlichthobels, sind mit einer verstellbaren Klappe (Hobelklappe), welche eine das Einreißen in der Faserrichtung hindernde Wirkung ausübt, versehen. Bei Maschinenarbeit geschieht das Abrichten und das Anhobeln der Winkelkanten unter Benutzung der auf verschiedene Spanstärken einstellbaren Abrichtmaschine. Im Gegensatz zur Handarbeit wird hier das Werkstück über das Werkzeug (die Messerwelle) hinweg bewegt. Die tischähnliche Platte der Maschine gleicht der Sohle eines umgekehrten Hobels. Die schneidende Wirkung wird von der Maschinenbreite entsprechenden Messern, die an einer bis zu 4000 Umdrehungen in der Minute beschreibenden vierkantigen oder runden Welle befestigt sind, ausgeübt. Die runden Wellen haben infolge ihrer geringeren Gefährlichkeit die vierkantigen fast vollständig verdrängt. Das von Breiten und Stärken Hobeln wird auf der Dicktenhobelmaschine vorgenommen, deren heb- und senkbarer Tisch auf eine mehr oder minder große Entfernung von der

Messerwelle eingestellt werden kann. Die Welle selbst ist über dem Tisch angeordnet. Der Vorschub der Werkstücke erfolgt automatisch. Eine restlos glatte Fläche liefern die Hobelmaschinen nicht; das Abputzen bleibt zumeist der Handarbeit, der Anwendung des Putzhobels vorbehalten. Bei minderwertigerer Arbeit sucht man es durch Bearbeitung mit der Schleifmaschine zu ersetzen. Furnierte und mit dem Putzhobel bearbeitete Flächen werden vor dem Schleifen vielfach mit der Ziehklinge „abgezogen". Die Ziehklinge ist ein rechteckiges Stück Stahlblech, dessen geschärfte Kanten eine schabende Wirkung ausüben. Seit einigen Jahren werden auch Ziehklingenmaschinen gebaut (u. a. Böttcher & Geßner, Hamburg-Altona). Der gleichzeitig mehrseitigen Bearbeitung von Holzwerkstücken dienen die 3- und 4seitigen Hobel- und Kehlmaschinen, die mit einer entsprechenden Anzahl von wag- und senkrechten Messerwellen ausgerüstet sind.

Fälzen. Mit Falz (Abb. 7) bezeichnet man rechtwinklige Aushobelungen an Holzkanten. Sie werden mit dem Simshobel,



Abb. 7. Falz.



Abb. 8. Nut.

dessen Eisen in der Breite mit der Hobelsohle übereinstimmt, freihändig, oder unter Anwendung eines Falzhobels mit verstellbarem Anschlag ausgeführt. Im Maschinenbetriebe werden Fälze mit Hilfe kleiner Sägeblätter auf der Kreissäge geschnitten oder mit Fräsmessern bzw. Fräsköpfen auf der Fräsmaschine hergestellt.

Nuten. Vertiefungen in Kanten und Flächen von viereckigem Querschnitt werden Nut genannt (Abb. 8) und in Handarbeit mit dem Nuthobel ausgeführt. Fast allgemein eingeführt hat sich der mit Nuteisen verschiedener Breite ausgestattete, auf verschiedenen Nutentiefen einstellbare und mit verstellbarem Anschlag versehene sog. Patentnuthobel (u. a. Gebrüder Genuit, Kassel). Im Maschinenbetrieb werden Nuten „mit schwankender Säge", d. s. kleine schräg eingespannte Kreissägeblätter, ferner mit der Nutbreite entsprechend dicken, kleinen Kreissägen auf der gleichnamigen Maschine oder der Fräsmaschine, oder auf der letzteren unter Anwendung entsprechender Fräsköpfe oder Fräsmesser ausgeführt.

Spunden (Federn). Der Spund oder die Feder (Abb. 9) ist das Gegenstück der Nut und bildet mit dieser zusammen eine der gebräuchlichsten Holzverbindungen (z. B. gespundete Fußboden). In Handarbeit geschieht die Ausführung mit dem Spundhobel, dessen Eisen der Breite eines bestimmten Nuthobeleisens angepaßt sein muß; auch durch Herstellung eines doppelten Falzes mit Hilfe des Sims- oder Falzhobels. Im Maschinenbetriebe bedient man sich der Fräsmaschine unter Gebrauch von Fräsmessern bzw. Fräsköpfen, zuweilen auch der Abrichtmaschine, wobei entsprechend geformte Eisen auf die Welle dieser Maschine geschraubt werden. Die Verbindung auf Nut und Feder wird viel-

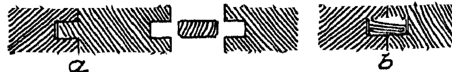


Abb. 9. Nut und Feder.
a angefräste Feder (Spund)
b eingezogene Feder.

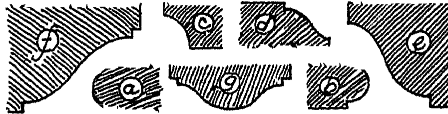


Abb. 10. Kehlprofile.
a Rundstab, b Rundstab mit Plättchen, c Hohlkehle, d Karniß, e Sima, f Sima mit Plättchen, g Lesnenprofil

fach auch durch Nuten beider Kanten und durch Einleimen einer Lang- oder Querholzfeder hergestellt.

Kehlen, bezeichnet die Ausarbeitung von Profilierungen. Hauptsächlich kommen in Frage: Hohlkehle, Rundstab und Karniß, die, mit geraden Platten und Plättchen und in wechselnden Größenverhältnissen die mannigfaltigsten Kombinationen zulassen (Abb. 10). Man unterscheidet angekehlte, eingelegte d. i. in Fälze geleimte, durchgehende und abgesetzte oder auslaufende (nicht durchgehende) Profile und Kehlungen. Die Massenanfertigung von Kehlleisten (zum Ein- und Anleimen) ist ein sehr bedeutungsvoller Zweig der Holzindustrie. Eine Sonderheit sind die vielverwendeten gerippten oder Wellenleisten, auch Barock- bzw. Rokokoleisten genannt (u. a. C. Melle, Berlin; C. Cyriakus & Nötzel, Leipzig, Ferd. Wagner, Andernach). Zum Kehlen in Handarbeit werden außer dem Simshobel Hohlkehl-, Viertelstab-, Rundstab-, Karniß- und sonstige Profilhobel benutzt, deren Sohle im Querschnitt dem Negativ des herzustellenden Profils entspricht. In dieser Technik ist die Handarbeit in weitgehendem Umfang von

der Maschinenarbeit verdrängt worden und zwar mit Hilfe der vorstehend schon mehrfach erwähnten Fräsmaschine (Fräse, Tisch-, Ober-, Bockfräse). In der Form der Tischfräse ist sie eine der verbreitetsten und vielseitigst verwendbaren Holzbearbeitungsmaschinen. Das schneidende Werkzeug bilden an einer Spindel befestigte Fräser (Fräsköpfe) oder in einem Schlitz der Frässpindel bzw. paarweise zwischen zwei Scheiben eingespannte Fräsmesser. Die heb- und senkbare Frässpindel befindet sich bei der Tischfräse unter dem Tisch, bei der Oberfräse an einem weitausladenden Arm oberhalb des Tisches. Bei der tischlosen Bockfräse, die hauptsächlich zur Herstellung geschweifter Profilierungen Verwendung findet, ist sie wagerecht gelagert. Die Wellenleisten (gerippten Leisten, Abb. 11) werden außer

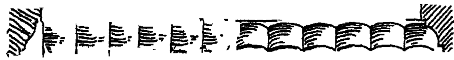


Abb. 11. Gerippte Leisten. (Wellenleisten, Rokokoleisten.)

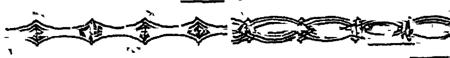


Abb. 12. Gehringleisten.

mit Spezialmaschinen unter Benutzung eines besonderen Apparates auf der Fräsmaschine hergestellt. Vorwiegend auf der Oberfräse erzeugt sind die sog. „Gehringleisten" der Firma Ch. Külken, Geestemünde (Abb. 12). Breite und große Kehlungen werden auf besonderen Kehlmaschinen oder auf der Abrichtmaschine hergestellt, wobei an Stelle gerader Hobelmesser entsprechend geformte Profilmesser an der Welle befestigt werden. Zum konischen Auskehlen von Sargdeckeln sind Spezialmaschinen im Gebrauch (u. a. E. Kießling & Co., Leipzig-Plagwitz), für die Frästechnik von Bedeutung ist das Buch von Harder: Crefelder Fräsarbeiten, Gebr. Richters Verlagsanstalt, Erfurt. (Vgl. Abb. 13.)

Fräsen. Bezeichnet die mit Hilfe der Fräsmaschine ausführbaren Arbeitsprozesse. Die Bezeichnung Fräse soll von einer im Mittelalter gebräuchlichen, steifleinenen Halskrause, Fraise genannt, herrühren, die mit der Form des früher ausschließlich und heute noch umfassend gebräuchlichen Fräskopfes Ähnlichkeit hat.

Abplatten. Als Abplattung bezeichnet man breite gerade oder flachschräge Abfälzungen, die vorwiegend an allen vier Seiten von Füllungen angebracht werden, um sie in Nuten passend zu machen. Die Ausführung geschieht in Handarbeit mit der sog. Plattbank (Plattbankhobel), im Maschinenbetriebe vorwiegend auf der Tischfräse mit Abplattköpfen.

Kannelieren, bezeichnet die Profilierung von runden Säulenschäften und von Pilastern, meist in Hohlkehlen oder flachen Rundstäben mit oder ohne dazwischen liegenden Stegen (Abb. 14). Die Ausführung erfolgt in Handarbeit mit Stecheisen und kleinen Kehl- bzw. Simshobeln, überwiegend jedoch auf der Fräsmaschine unter Benutzung besonderer Kannelierapparate (u. a. Kirchner, A.-G., Leipzig-Sellerhausen).

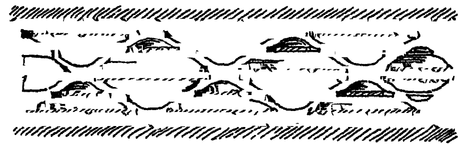


Abb. 13. Crefelder Fräsarbeit (durchbrochen).

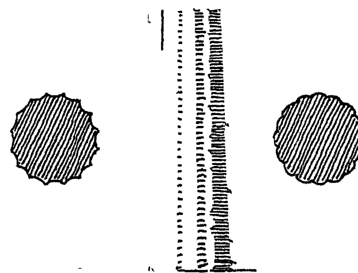


Abb. 14. Kannelierungen.

Rund und hohl Hobeln. Die Bearbeitung gebogener (geschweifter) Flächen und Kanten geschieht mit dem Schiffhobel. Sehr verbreitet ist der außerordentlich praktische, eiserne, amerikanische Schiffhobel mit biegsamer, rund- und hohlstellbarer Stahlsohle (u. a. Paul Krebs, Berlin O). Dem gleichen Zwecke dienen Bogensims- und Falzhobel, Schiffsims- und Schiffalzhobel usw., ferner die sog. Schabhobel (Schinder) die in mannigfaltigsten Formen auf dem Markte sind.

Querkehlen (Fassonieren). Die Bearbeitung querlaufend profilierter Werkstücke (kantiger Säulen, Docken, Baluster, Geländerpfosten, Tisch- und Stuhlfüße usw.) geschieht heute fast ausschließlich mit Maschinen und zwar mit Hilfe eines sog. Kehldruckapparates auf der Abrichtmaschine unter Benutzung entsprechend geformter Messer, außerdem durch

Drechslerarbeit (vgl. Drechseln, S. 250). Bei Handarbeit werden die Schweifsäge, Sims- und Kehlhobel, Raspel, Feile und Schleifmittel benutzt.

Feilen, raspeln. Bearbeitung von Werkstücken mit geraden und gekrümmten, großen und kleinen, groben und feinen Raspeln und Feilen von viereckigem, dreikantigem halb- und kreisrundem Querschnitt, meist an mit der Schweifsäge bzw. Dekupiersäge vorgeschnittenen Kanten und Flächen.

Schleifen. Mit Putzhobel, Ziehklinge und Feilen, auch mit Fräskopf und Fräsmesser vorgearbeitete Flächen und Kanten werden, um die Glätte zu steigern, geschliffen. Als Schleifmittel kommen in Frage: Glas- und Flintsteinpapier in verschiedenen Körnungen, Naturbimsstein in handlichen Stücken und künstliche Schleifsteine (A. C. Worbes, Leipzig-Schkeuditz). Schleifpapiere werden über einen Holzklotz (Schleifklotz) oder einen Schleifkork gelegt. Bei den Schleifmaschinen ist das angreifende Werkzeug ein mit Glas- oder Flintsteinpapier bespannter rotierender Körper (Zylinder, Scheibe, Walze) (u. a. G. Kießling & Co., Leipzig-Plagwitz), ein über Rollen geführtes Schleifband (u. a. Ernst Carstens, Nürnberg) oder eine biegsame Welle mit Schleifkopf (u. a. Elisabethhütte J. Krüger, Brandenburg a. d. H.). Die Anpassungsfähigkeit der Handarbeit ist mit Maschinen nicht völlig zu erreichen, infolgedessen haben die Schleifmaschinen nicht die Verbreitung anderer Holzbearbeitungsmaschinen gefunden.

Furnieren. Beleimen eines minderwertigeren Holzkernes mit dünnen Blättern einer edleren Holzart (vgl. Furniere, S. 240). Zu unterscheiden ist die Absperrfurnierung (das Absperren), bei dem eine minderwertigere Furnierschicht beiderseitig quer über den Massivholzkern (das Blindholz) geleimt wird. Es wird vorwiegend bei breiten Platten und Füllungen angewendet und bezweckt, Volumenveränderungen durch Trocknen (Schwinden) und Quellen zu verhindern (vgl. Sperrholz, S. 242). Auf der abgesperrten Platte oder unmittelbar auf dem Blindholz wird die Außen- oder Edelfurnierung vorgenommen. Als Blindholz werden „gut stehende" d. h. Holzarten mit möglichst geringer Neigung zum Schwinden und Werfen bevorzugt, insbesondere Kiefer, Pappel, Whitewood, Okumé-Mahagoni usw.). An Furnieren unterscheidet man nach der Herstellungsart Sägeschnitt-, Messerschnitt- und Schälfurniere, nach Art der Oberflächenmaserung streifige (aus der Stammitte, Spiegelfurnier), figurige (aus den Stammseiten), blumige (meist Schälfurniere, z. B. Ungarische Blumenesche), wellige (quergestreifte) und die eigentlichen Maserfurniere, die in der Regel aus Wurzelstöcken stammen und bei denen die Maserung ein krauses Liniengewirr darstellt (Ulmen-, Nußbaum-, Amboina-, Thuja-Maser usw.). Zu den Maserfurnieren gehören auch die „Pyramiden", die aus Astgabelungen gewonnen werden und die insbesondere bei Mahagoniholz von großer Schönheit sind.

Das Furnieren bezweckt: 1. die höchstmögliche Ausnutzung der Schönheit in Maserung und Farbe ausgezeichneter Hölzer und Stämme (viele Edelhölzer können wegen ihrer Kostbarkeit und ihren beschränkten Ausmaßen nur in Form von Furnieren Verwendung finden, z. B. Rosenholz, Zebraholz, Schlangenholz usw.). 2. Qualitätssteigerung durch das Absperren. 3. Dekorative Wirkungen durch mannigfaltige Zusammensetzung der Furniere.

Hilfsmittel der Furniertechnik sind: a) Furniersägen und gezahnte Messer, Furnierscheren, Furnierschneidemaschinen zum Abkürzen und Beschneiden der Furniere. b) Rauhbank, Doppel- und Zahnhobel, Furnierbestoßmaschine (u. a. Maschinenfabrik Kappel-Chemnitz) zum fügen und bestoßen der Furniere. c) Furnierstifte und Furniernadeln zum Festheften. d) Papierstreifen, zuweilen auch Gazestreifen, zum Überkleben der Fugen. e) Zahnhobel zum Aufrauhen der Blindholzflächen. f) Zinkzulagen (u. a. Ravené Söhne, Berlin C.) Aluminiumzulagen (u. a. C. Weiß, Stuttgart) d. s. Blechtafeln von 2—4 mm Stärke, ferner Holzzulagen (Holztafeln), die erhitzt zwischen die zu furnierenden Werkstücke gelegt werden und die das Erweichen und Flüssigwerden des erstarrten Leimes herbeizuführen haben. g) Pinsel und Leimauftragmaschinen (u. a. Weiß, Stuttgart, Böttcher & Geßner, Hamburg-Altona) zum Auftragen des Leimes auf das Blindholz. h) Leim als Bindemittel; um ihn zu strecken und um das Durchschlagen durch die Poren des Furniers zu erschweren, werden ihm sog. Leimstreckpulver und Kreide zugesetzt. Für wasserfeste Verleimungen finden meist Kaltleime (in der Regel kaseinhaltig) Verwendung. i) Furnierböcke aus Holz mit Holz oder Eisenspindeln, eiserne Furnierböcke mit Schraubspindeln (u. a. Georg Ott, Ulm) oder mit Federdruck (Gebrüder Schmeck, Eiserfeld, Sieg), Furnierpressen mit Spindeldruck verschiedener Systeme (u. a. Georg Ott, Ulm, Karl Weiß, Stuttgart, Adolf Graf, Konstanz) hydraulische Furnierpressen (u. a. Karl Weiß, Stuttgart; Gebauer Berlin NW, Maschienfabr.

Niederschöneweide-Berlin, A.-G.) zum Pressen der furnierten Werkstücke.

Drehen, Drechseln. Bearbeitung des Holzes auf der Drehbank. Das Werkstück wird zwischen dem Spindelkasten und dem beweglichen Reitstock festgehalten und gegen das Werkzeug kreisend bewegt. Der verstellbare Vorsatz oder die Auflage dient als Stützpunkt für das schneidende Werkzeug. Als solches finden mit der Hand geführte Eisen (Hohleisen, Drehröhren, Dreh-Krummeisen, Ausdrehhaken, Hohlkehl-, Ausdreh-, Schrot-, Blatt- und Spitzstahl, Fassonstähle) Verwendung. Die Drehbänke sind für Fußbetrieb oder für Kraftbetrieb eingerichtet. Dreharbeiten von elliptischem Querschnitt und elliptischer Form werden mit Hilfe sog. Ovalwerke (u. a. A. Geiger, Ludwigshafen) hergestellt. Passigdrehbänke dienen zur Herstellung von nach Schablonen rund gedrehten und durch federnde Verschiebung der Spindelzapfen schräg ansteigend gedrehten (tauartig gewundenen) Arbeiten. 3—4- und mehrkantig profilierte Arbeiten, z. B. 4kantige Stuhlfüße, Geländerstäbe usw. werden auf großen Drehtrommeln und Spezialmaschinen, Rahmen auf Drehscheiben hergestellt. Bei den Supportdrehbänken wird das schneidende Werkzeug in einen beweglichen Support eingespannt und zumeist zwangläufig bewegt. Einen in der Längsrichtung zwangläufig bewegbaren Support haben auch die Leitspindel- oder Paralleldrehbänke aufzuweisen. Rahmen, große Rosetten, große Hohlkörper und dergl. werden auch auf der Plan- oder Scheibendrehbank hergestellt. Zur Anfertigung von Massenartikeln in gleichbleibenden Formen (Geländerstäbe, Feilenhefte, usw.) dienen Kopier- oder Fassondrehbänke, an denen feststehende Profilmesser das Ausformen besorgen. Unregelmäßig geformte Gegenstände wie Schuhleisten, Radspeichen, Hackenstiele usw. werden auf Fassondrehbänken mit rotierenden Messern hergestellt. Glatte Rundstiele, z. B. Besenstiele, erzeugt die Rundstabhobelmaschine (u. a. Fleck Söhne, Berlin-Reinickendorf), bei der Fräsmesser das angreifende Werkzeug bilden. Zur Anfertigung von Kugeln werden Spezial-Kugeldrehbänke benutzt (u. a. Chemnitzer Werkzeugmaschinenfabrik). Gewundene Säulen und Stäbe werden auf Windungsdrehbänken, auf Windungsfräsmaschinen (u. a. Kirchner & Co., Leipzig-Sellerhausen), mit auf der Drehbank anzubringenden Windeapparaten angefertigt. Zum Anfertigen von Schraubgewinden bedient man sich der sog. Schneidzeuge.

Schnitzen. Plastische Bearbeitung des Holzes in ornamentalen und figuralen Formen durch den Holzbildhauer (Bildschnitzer). Zu unterscheiden ist das an eine Grundfläche gebundene Relief (z. B. geschnitzte Füllung) und die Vollplastik (z. B. die geschnitzte Figur). Das erstere ist überwiegend schmückende Zutat, das letztere vielfach selbständiges Gebilde. Eine der ursprünglichsten Formen der Holzschnitzerei ist der Kerbschnitt, der, von Bauern und Schiffern in stillen Wintermonaten ausgeübt, einen wichtigen Zweig der Volkskunst und Hausindustrie darstellt und der als Liebhaberkunst auch

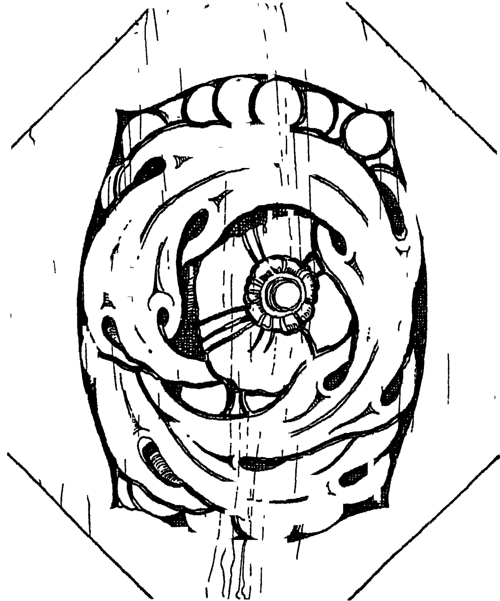


Abb. 15. Flachschnitzerei.

noch heute umfassend ausgeübt wird. Die Gravierung ist ein mit geeigneten Schnitzeisen, dem „Zierbohrer“ und „Geißfuß“ in die ebene Fläche geschnittenes Linienornament. Der Flachschnitt (Abb. 15) beschränkt sich auf ein Ausheben des Ornamentgrundes aus der Fläche in geringer Tiefe; er wirkt vorwiegend durch die Umrißlinien. Das in der Fläche stehende Ornament wird zumeist mit einigen Gravierschnitten belebt, der Grund öfters farbig ausgemalt. Eine besonders glückliche Entwicklung hat diese einfache und wirksame Schnitztechnik in der sog. Tiroler Gotik erfahren. Bei plastisch behandeltem Flächenornament wird je nach dem Grade des Vorsprungs Flach- und Hochrelief unterschieden.

Eine Schnitztechnik ist auch die Holzschneidekunst (Xylographie), welche Druckstöcke zu Abbildungen aus ebenen

Hartholzplatten (bevorzugt wird Buchsbaum - Hirnholz) herstellt (Hand- und Maschinenholzschnitt). Die Linien und Flächen, welche im Druck farbig in Erscheinung treten sollen, bleiben in der Fläche stehen, was im Druck weiß stehen bleiben soll, wird mit scharfen Eisen tiefer gelegt. Die Drucke werden nach den Druckstöcken als Holzschnitte bezeichnet. Der Holzschnitt ist durch die billigere Zinkätzung und die Autotypie ferner durch den Linoleumschnitt sehr in den Hintergrund gedrängt worden.

Als Werkzeuge gebraucht der Holzschnitzer in der Hauptsache eine Reihe mannigfach geformter Schnitzeisen, außerdem Raspeln, Feilen und Schleifmittel. Das Schnitzen wird fast ausschließlich als Handarbeit ausgeübt und erfordert künstlerische Veranlagung. Zur Ausführung gleichartiger Schnitzwerke in größerer Anzahl werden Schnitzmaschinen (Kopiermaschinen) benutzt (u. a. Wenzel, Berlin), die ihrem Wesen nach Fräsmaschinen sind. Mit Blatt- und Eierstäben und ähnlichen fortlaufenden Ornamenten geschmückte Leisten werden zum Teil mit Spezialmaschinen hergestellt (u. a. C. Köster, Heide, Holstein). Die Schnitzmaschinen leisten in der Hauptsache nur Vorarbeit; zur Vollendung ist das Nachschneiden in Handarbeit notwendig. Von den Holzbildhauern sehr bevorzugte Hölzer sind Linde, Zirbelkiefer, Nußbaum, Eiche, Erle, Weißbuche usw.



Abb. 16. Intarsia. Ende 15. Jahrhundert.

Brennen (Holzbrand). Mehr oder minder plastische Flächenverzierung von Holzgegenständen mit einem glühend gemachten Brennstift, als Liebhaberkunst viel geübt, künstlerisch minderwertig (Literatur, Vorlagen und Werkzeuge u. a. H. Freytag, Stuttgart).

Einlegen (Einlegearbeit, Intarsia, Holzmosaik, Maquetterie) (Abb. 16). Die eigentliche Einlegearbeit hebt das Ornament mit Schnitzeisen in geringer Tiefe aus und füllt die so entstandenen Vertiefungen mit in gleichen Umrißlinien ausgeschnittenen Blättchen eines in der Farbe kontrastierenden Holzes aus. An Stelle der letzteren werden öfters auch andere Materialien: Metall, Schildpatt, Perlmutter, Elfenbein usw. gebraucht. Die heute vorherrschende Intarsiatechnik schneidet das Ornament mit Laubsägen und Laubsägemaschinen gleichzeitig aus zwei oder mehreren, mit Papierzwischenlage verleimten Furnieren verschiedenfarbiger Holzarten aus, spaltet die ausgesägten Teile auseinander und legt die hellen Teile in den dunkeln oder die dunkeln Teile in den hellen Grund ein. Die fertige Intarsia wird auf einen Blindholzkern auffurniert. Holzmosaik beschränkt sich auf geometrische Muster; es werden verschiedenfarbige Holzstücke so verleimt, daß sich Blöcke, Stäbe und dergl. ergeben, die an zwei gegenüberliegenden Flächen das Muster zeigen. Von diesen Körpern werden dünne Furniere heruntergeschnitten, die für sich oder mit schlichten Furnieren zusammengesetzt auf einen Blindholzkern geleimt werden. Alle diese Techniken ergeben Gebilde mit ebener Fläche, die durch den farbigen Gegensatz der zusammengesetzten Teile wirksam werden. Eine Verbindung von Intarsia und Schnitzerei ist die Reliefintarsia.

Bohren. Herstellung runder Löcher mit mannigfaltig geformten Bohrern. Die wichtigsten Arten sind: Spitzwinder oder Schneckenbohrer, Nagelbohrer, Löffelbohrer, Spiralbohrer (Schlangen-, Schneckenbohrer) Forstnerbohrer (ein spitzenloser Zentrumsbohrer), Drillbohrer, Astbohrer. Bei Handarbeit werden sie, soweit sie nicht schon mit einem Handgriff versehen sind, in Bohrwinden eingesetzt und mit diesen drehend bewegt. Bei Maschinenarbeit wird der Bohrer vom Futter der Bohrmaschine gehalten. Die Maschinenbohrer unterscheiden sich von den Handbohrern durch den Ansatz, z. T. auch durch die Form der Schneide. Zum Ausarbeiten rechteckiger Löcher mit Hilfe der Maschine dienen die sog. Langlochbohrer. Bohrer werden vielfach auch an Kreissägewellen, Hobelwellen, an Frässpindeln und in Drehbankfuttern befestigt. Bohrmaschinen gelangen in außerordentlich mannigfaltigen Typen, ein- und mehrspindelig, als Stand- und als Wandbohrmaschine, als Horizontal- und Vertikalbohrmaschine auf den Markt. Als wichtige Spezialbohrmaschinen sind zu nennen: Langlochbohr-, Nabenbohr-, Stuhlsitzbohr-, Radbohr-, Spundlochbohrmaschinen usw.

Stemmen. Ausarbeitung rechteckiger Löcher in Handarbeit mit Lochbeiteln (Stemmeisen), bei Maschinenbetrieb mit Langlochbohr- und Stemmaschinen und mit Kettenfräsen. Bei den letzteren ist

eine bewegliche Kette mit schneidenden Gliedern das angreifende Werkzeug.

Biegen. Holz in natürlichem Zustande ist in Stäben und dünnen Brettern bis zu einem gewissen Grade biegsam, gleichzeitig jedoch elastisch, so daß es das Bestreben zeigt, in seine ursprüngliche Form zurückzukehren. Die Biegefähigkeit wird durch Dämpfen des Holzes umfassend gesteigert. Werden gedämpfte und gebogene Hölzer in der gebogenen Form festgehalten, und getrocknet, so behalten sie die gekrümmte Form bei. Das Reißen der Holzfasern an der runden Seite wird durch Beilegen und Mitbiegen von Stahlbändern verhindert; es wird dadurch erreicht, daß die äußere, runde Faserschicht die ursprüngliche Länge beibehält, während die nach der hohlen Seite der Krümmung zu liegenden Schichten durch Stauchung verkürzt werden. Hilfsmittel zum Biegen des Holzes sind außer den Dämpfanlagen gußeiserne Biegeformen und mannigfaltige Biegemaschinen, die in ihrer Wirkungsweise bestimmten Sonderzwecken angepaßt sind. Angewendet wird das Holzbiegen im Schiffbau, im Wagenbau (Radfelgen, Wagendeichseln und in der Faßfabrikation (Faßdauben). Ein Gewerbezweig, der das Holzbiegeverfahren zur Grundlage hat, ist die Produktion von Möbeln aus gebogenem Holz (sog. Wiener Stühle usw.) nach dem Verfahren von Michael Thonet. Gebogen werden ferner Pfluggriffe, Faßreifen, Wagenspriegel, Siebränder, Stock- und Schirmgriffe, Bilderrahmen, Turngeräte, Spielreifen, Ballschläger (Tennis-Raketts), Bestandteile von Korbmöbeln, Kofferbügel usw. Über Verfahren und Hilfsmittel unterrichten die Werke von Exner und Andés (s. Fachliteratur). Die Zahl der nach dem bekannten Verfahren biegefähigen Hölzer ist beschränkt. Am besten geeignet ist Rotbuche, außerdem Hikory und Esche. Von der Gesellschaft für Holzveredelung m. b. H. in Essen, wird neuerdings unter der Bezeichnung „Hanemannholz" ein ohne vorherige Dämpfung freihändig und mit einfachen Apparaten biegefähiges Holz in allen Holzarten (mit Ausnahme der Nadelhölzer) auf den Markt gebracht. Die Biegefähigkeit dieses Holzes ist der eines Bleistabes vergleichbar. Durch trockene Hitze wird es in der gebogenen Form zum Erstarren gebracht.

Holzverbindungen. a) Nagelung mit Drahtstiften, Holznägeln, geschmiedeten Nägeln, Wellblechnägeln. b) Verschraubung mit Holzschrauben. c) Verleimen; Verbindung abgerichteter Flächen und gefügter Kanten, mittels Leim unter Anwendung von Preßwerkzeugen (Leimknechte, Schraubknechte, Fugenleimapparate) (u. a. Georg Ott, Ulm) Schraubzwingen, Rahmenspanner. Zum Abrichten und Fügen wird bei Handarbeit die Rauhbank (Langhobel, Fughobel), bei Maschinenarbeit die Abricht- und Fügemaschine sowie die Scheiben-Hobelmaschine (in der Faßfabrikation) benutzt. Zum Leimangeben bei der Massenfabrikation dient der Fugenleimapparat (Karl Weiß, Stuttgart). d) Dübeln; geleimte oder ungeleimte Fugen mit in regelmäßigen Abständen eingebohrten oder eingestemmten Holzzapfen (Dübel).

e) Auf Nut und Feder, mit eingezogener Feder, gespundete Fuge (vgl. Nuten, Spunden, S. 247). An Hirnholzkanten angefederte Leisten, Hirn-

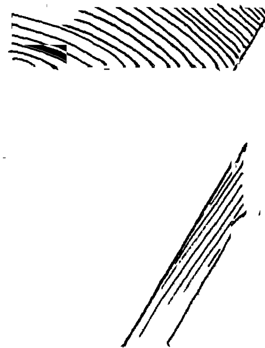


Abb. 17. Grat.

leisten oder Anfaßleisten genannt, dienen zur Sicherung von Holzplatten gegen das Hohl- und Rundwerfen.

f) Mit geleimtem Längsgrat. In vereinzelten Spezialbetrieben angewendete Verbindung, die mit einer automatisch wirkenden Spezialmaschine amerikanischen Ursprungs ausgeführt wird.

g) Graten. Die mit dem Grat versehene Hirnholzkante oder Langholzkante der einen Holzplatte wird in eine entsprechende Gratnut der anderen Platte eingeschoben (Abb. 17). Bei Handarbeit dient zur Anfertigung des Grates der Grathobel mit verstellbarem Anschlag; die Gratnut wird mit der Gratsäge eingeschnitten und mit dem Grundhobel ausgegründet. Bei Maschinenarbeit werden Gratnuten mit dem Gratfräser auf der Tischfräse ausgearbeitet. In Gratnuten eingeschobene Leisten (Gratleisten) sind ein viel angewendetes Hilfsmittel, um das Werfen und Verziehen breiter Holzplatten zu verhindern.

h) Überblatten (Längs- und Rahmenverbindung). Die zu verbindenden Holzteile werden einseitig abgesetzt und ver-

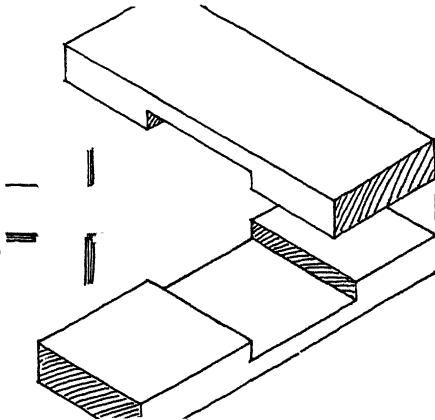
leimt (Abb. 18). Bei Rahmenüberblattung auf Gehrung verläuft eine Stoßfuge in einem Winkel von 45 Grad (Gehrungslinie). Die kreuzweise Überblattung wird besonders häufig bei Sprossenwerk angewendet. Zu ihrer Ausführung bedient man sich außer Handwerkzeugen der Kreuzsprossenstanze (u. a. Gebrüder Genuit, Kassel).

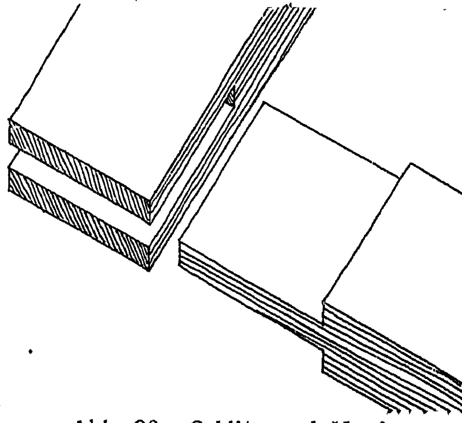
i) Überblattung mit Keilschluß (Hakenblatt, französischer Keil Abb. 19), viel angewendet Längs- und Bogenverbindung.

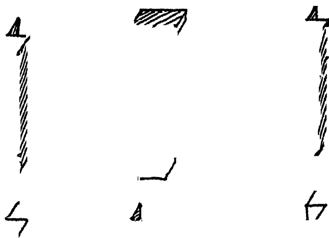
k) Schlitz und Zapfen. Meist angewendete Rahmenverbindung, auch Längsverbindung (Abb. 20). Zur Ausführung in Handarbeit dienen Schlitzsäge, Absetzsäge und Stemmeisen (Lochbeitel). Bei Maschinenarbeit gelangen Zapfenschlägermaschinen (Zapfenschneid maschinen) zur Anwendung, ferner sog. Schlitzscheiben unter Benutzung der Tischfräse. In Anlehnung an Handarbeit kann auch mit Kreis- und Bandsäge geschlitzt und abgesetzt werden. Abarten der Verbindung sind: Der Doppelschlitz, der Keilschlitz, Gehrungsschlitz usw.

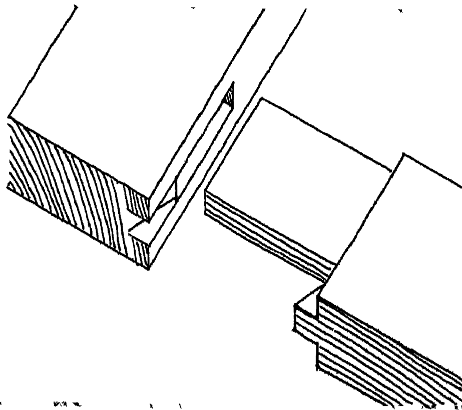
l) Gestemmte Verbindung. Viel angewendete Rahmenverbindung, bei der ein abgesetzter Zapfen in ein Stemmloch eingeführt und verkeilt oder unverkeilt verleimt wird (Abb. 21). Der Zapfen wird in gleicher Weise wie bei der Verbindung auf Schlitz und Zapfen hergestellt mit dem Unterschiede, daß er der Breite nach bis auf eine schräggeschnittene Feder abgesetzt wird. Zur Ausführung der Stemmlöcher bedient man sich bei Handarbeit der Lochbeitel (Stemmeisen). Bei Maschinenarbeit der Langlochbohrmaschine, der Stemmmaschine oder der Kettenfräse (vgl. Stemmen S. 251).

m) Zinken. Viel gebrauchte Eckverbindung. An einer Hirnholzkante werden die „Zinken“ an der anderen die „Schwalbenschwänze“ angeschnitten. Es sind zu unterscheiden: 1. Einfache (offene) Zinken Abb. 22. 2. Verdeckte Zinken Abb. 23. 3. Gehrungszinken, die nach der Ver-


Abb. 18. Überblattung.


Abb. 20. Schlitz und Kopf.


Abb. 19. Hakenblatt.


Abb. 21. Gestemmte Zapfen.

bindung dem Auge entzogen sind. 4. Maschinenzinken, mit Zinkenfräsern hergestellt. 5. Amerikanische Zinken. Bei der letztgenannten Art sind Zinken und Schwalbenschwänze durch schmale Zapfen und Schlitze in regelmäßiger Reihung ersetzt. Infolge der zahlreichen Leimflächen ist diese Verbindungsart trotzdem sehr fest. Bei Handarbeit werden die Zinken und die Schwalbenschwänze mit der Säge angeschnitten, die Zwischenräume ausgestemmt oder auch mit der zum Anschnei-

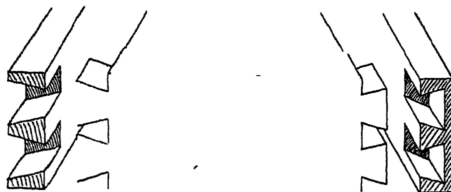


Abb. 22. Offene Zinken. Abb. 23. Verdeckte Zinken.

den der Zinken brauchbaren Zinkensäge ausgeschnitten. An mechanischen Hilfsmitteln zur Ausführung der Zinkenverbindung sind Zinkenmaschinen, welche die Form handgefertigter Zinken nachahmen von solchen zu unterscheiden, mit denen die eigentlichen in Handarbeit unausführbaren Maschinenzinken hergestellt werden. Bei ersteren bilden zumeist kleine Kreissägen und Fräser die angreifenden Werkzeuge, bei letzteren bewirkt eine Reihe von konischen, sog. Zinkenfräsern in einem Arbeitsgange sowohl die Ausarbeitung der Zinken wie der Schwalbenschwänze. Von verschiedenen Firmen (u. a. M. Kampf, Magdeburg) werden auch auf der Fräsmaschine benutzbare Zinkenfräsapparate auf den Markt gebracht, die ihrem Wesen nach Führungsapparate sind, während als schneidendes Werkzeug ein konischer Zinkenfräser benutzt wird. Besonders leicht sind mit mechanischen Hilfsmitteln die amerikanischen Zinken auf mannigfache Art ausführbar. Im übrigen sei auf die Fachliteratur des Tischler- und Zimmerhandwerks verwiesen.

Für viele Arbeiten der mechanischen Holzbearbeitung sind die neuerdings von den Siemens-Schuckertwerken hergestellten Elmo-Werkzeuge von großer Bedeutung, bei denen kleine mit der Hand bewegliche Elektromotore mit Kreissägen, Bohrern, Fräsern usw. verbunden sind. Sie sind ihrem Wesen nach mechanisch angetriebene Handwerkzeuge, die mittels Steckkontakt an jede elektrische Leitung angeschlossen werden können.

Oberflächenbehandlung. Anstreichen. Um namentlich minderwertigem Holze ein schönes Aussehen und eine bestimmte Farbe zu verleihen, ferner um es zu konservieren, wird es angestrichen. Dem Deckanstrich geht in der Regel ein Voranstrich, die Grundierung voraus. Am gebräuchlichsten ist der Ölfarbenanstrich, bei dem Leinölfirnis das Bindemittel des Farbkörpers ist. Es wird deckend oder als Öllasur durchscheinend — so daß die Holzmaserung, wenn auch verschleiert, sichtbar bleibt — ausgeführt. Vielfach wird der Ölfarbengrund „gemasert" d. h. mit einer künstlichen Nachahmung der Maserung eines edleren Holzes in Essig- oder Öllasurfarbe bemalt (Holzmalerei). Auch Marmor wird in ähnlicher Weise nachgeahmt. Diese Nachahmungen sind eine verwerfliche Geschmacksverirrung, um so mehr, als die gestrichenen Flächen mit gleichen Hilfsmitteln durch Tupfen, Kämmen, Durchziehen usw. in mannigfachster Weise belebt werden können ohne die Technik der bewußten Täuschung dienstbar zu machen. Für untergeordnete Zwecke wird der Leimfarbenanstrich angewendet, seltener sind Holzanstriche mit Kasein- und Kalkfarben. Teer- und Asphaltanstriche dienen der Konservierung (über Holzkonservierung im Wege der Durchtränkung mit fäulnis- und feuerwiderstandsfähigen Stoffen vgl. III, B). Feuerschutzanstriche werden mit Wasserglas-, Kalk- und Asbestfarben ausgeführt. Bemerkenswert ist die Jägersche Grundiertechnik, über welche dessen Buch Aufschluß gibt (Paul Jaeger Stuttgart).

Lackfarbenanstriche leiten zur Lackierung über; durch besondere Härte und Feinheit zeichnen sich die geschliffenen Weiß- und Farblackanstriche aus (Elfenbeinlackierung). Höchstleistungen auf diesem Gebiete sind die japanischen und chinesischen Lackarbeiten. Im übrigen sei auf die Fachliteratur verwiesen.

Lackieren bedeutet das Überziehen der Holzflächen mit durchscheinenden Harzlösungen (Lacken). Sie werden sowohl auf Naturholz, dessen Maserung sie sichtbar lassen, als auch auf gestrichenen Holzarbeiten ausgeführt und ergeben eine hochglänzende Oberfläche. Am gebräuchlichsten sind die sog. fetten Lacke, unter ihnen insbesondere Kopal-, Bernstein- und Dammarlack. Die einschlägige Industrie liefert zahlreiche, bestimmten Erfordernissen angepaßte Lacke, beispielsweise Möbel-, Tischplatten-, Kutschen-, Sarg-, Schleiflacke usw. Die als Ersatz des Polierverfahrens angepriesene „amerikanische Lackierung" beruht auf dem Schleifen und Polieren einer harten Lackschicht; nach einer Vorbehandlung mit

ölhaltigem Porenfüller, durch welche die Fläche erhärtet wird und die Poren geschlossen werden, erfolgt eine in der Regel zweimalige Lackierung mit sehr hochwertigen Lacken. Die erhärtete Fläche wird mit einem Schleifpulver geschliffen und sodann mit einem sog. Polierwasser poliert. Matte Lackierungen werden durch Schleifen einer harten Glanzlackierung mit Wasser- und Bimssteinpulver, billiger durch eigens für den Zweck hergestellte Öl- und Wachsmattlacke — die letzteren sind minderwertig — herbeigeführt. Spirituslacke werden vorwiegend zum Lackieren von Harthölzern gebraucht.

Beizen. Unter Beizen versteht man ein mehr oder minder tiefgehendes Färben des Holzes durch Auftragen von Farbstofflösungen, insbesondere aber durch seine Behandlung mit flüssigen oder gasförmigen Stoffen, die durch Einwirkung auf die chemischen Bestandteile des Holzes, namentlich auf die in vielen Holzarten vorhandene Gerbsäure, eine Veränderung der Naturfarbe herbeiführt. Die Holzmaserung bleibt beim Beizen — im Gegensatz zum Anstrich — deutlich sichtbar. Neuerdings wird gerbstoffarmen Holzarten durch Vorbeizen mit einer Lösung von Tannin oder Pyrogallussäure Gerbstoff zugeführt. Nach Anwendung einer entsprechenden Nachbeize kommen sehr schöne und dauerhafte Färbungen zum Vorschein. Auf dieser Grundlage beruhen die sog. „Weichholzbeizen", die sehr schöne Färbungen der Nadelhölzer ermöglichen und eine wertvolle Bereicherung der Beiztechnik darstellen. Als Beizen werden verschiedenartige Chemikalien und Farbstoffe gebraucht. Unter ihnen sind hervorzuheben: Die Nuß- oder Körnerbeize, Katechu, Kupfervitriol, Eisenvitriol, Bichromate, Permanganate salzsaures Anilin, Alizarin, holzessigsaures Eisen, Farbhölzer und Farbholzextrakte, Salmiakgeist usw. In der modernen Beiztechnik spielen insbesondere Teerfarbstoffe (Anilinbeizen) und Metallsalze eine bevorzugte Rolle. Nach Art des Lösungsmittels werden die am meisten angewendeten Wasserbeizen, ferner Terpentinbeizen und Spiritusbeizen unterschieden. Das stark gerbstoffhaltige Eichenholz wird zum Beizen besonders bevorzugt. Eine rauchbraune Färbung ist auf diesem Holze durch Verdunsten von Salmiakgeist, das sog. Räucherverfahren hervorzubringen. Neuerdings wird die Anwendung wässriger Räucherbeizen mit Salmiakzusatz vorgezogen. Unter der Fachliteratur dieses Spezialgebietes sind die Arbeiten von Zimmermann, Mäder und Dr. Mellmann besonders hervorzuheben. Erwähnenswert ist das sog. Dreilösungssystem von Prof. Klaudy, dem die Absicht zugrunde liegt, aus einer blauen, einer gelben und einer roten. Stammlösung lichtechter Anilinbeizen jeden beliebigen Beizton zu entwickeln. Sehr bemerkenswerte Versuche über das Beizen des Holzes im stehenden Stamme unter Benutzung des natürlichen Saftauftriebs sind von M. Kleinstück vorgenommen worden. Über ein von H. Wislicenus ermitteltes Verfahren, die bei manchen Hölzern unter dem Einfluß der Witterung sich einstellende Graufarbung künstlich herbeizuführen, wird in dem Werke von Krais: „Die Hölzer", berichtet. Das natürliche Altern des Holzes bewirkt bei gerbstoffhaltigen Holzarten ein starkes Nachdunkeln der ursprünglichen Naturfarbe; besonders augenfällig tritt es bei Eiche, echtem Mahagoni und Redwood in Erscheinung. Diese natürlichen Altfarben werden durch Beizen gern künstlich hervorgebracht („Antikeichen", „Altmahagoni" usw.). Durchfärbungen des Holzes in seiner ganzen Masse werden meistens in geschlossenen und luftleergemachten Kesseln vorgenommen, in welche dann die heiße Beizflüssigkeit eingeführt wird. Am meisten Verwendung findet als Ersatz für Ebenholz schwarzdurchbeiztes Birnbaumholz. Beliebt ist ferner graudurchbeizter Ahorn und Vogelaugahorn. Das letztgenannte Holz gelangt nur in Furnieren auf den Markt, während durchbeiztes Ahorn- und Birnbaumholz auch in Bohlen und Blöcken geliefert werden kann (u. a. Holzfärberei Auffermann, Berlin). Vor dem Kriege wurde in verschiedenen Farben durchbeiztes Birkenholz unter der Bezeichnung „Björkholz" aus Schweden eingeführt.

Mattieren. Mit Mattieren bezeichnet man die Behandlung ungebeizter und gebeizter Holzflächen mit Harzlösungen, die aufgerieben oder aufgestrichen werden und die dem Holze einen feinen, matten Glanz verleihen. Der Überzug übt gleichzeitig schützende und konservierende Wirkung aus. Das bevorzugte Harz ist Schellack. Außerdem spielen Sandarak, Kopal und Benzoe eine Rolle. Das meistverwendete Lösungsmittel ist Spiritus. Eine besondere Art der Mattierung ist das Wachsen oder Bohnern. Es wird durch Auftragen und nachträgliches Bürsten einer Paste bewirkt, die vorzugsweise aus in Terpentinöl gelöstem Wachs besteht.

Polieren. Die feinste Art der Holzoberflächenbehandlung wird durch das Polieren erreicht. Es besteht im Aufreiben von in hochprozentigem Spiritus gelöstem Schellack mit Hilfe des Polierballens auf die geschliffene Holzfläche. Die Anwendung

eines Porenfüllers und das Tränken der Flächen mit Politur mit nachfolgendem Schleifen trägt zur Beschleunigung des Verfahrens bei. Der Politurüberzug ist durchscheinend, er steigert Farbe und Maserung des Holzes zu höchster Wirkung und verleiht der Fläche einen sehr widerstandsfähigen Hochglanz. Matte Polierung wird hervorgerufen, indem man hochglanzpolierte Flächen mit Terpentinöl oder Petroleum einstreicht, mit Bimssteinpulver bestreut und mit einer weichen Bürste in der Faserrichtung bürstet. Vielerlei Versuche, das zeitraubende und kostspielige Polierverfahren durch Anwendung von Maschinen zu verbilligen, haben noch nicht zu durchschlagenden Ergebnissen geführt. Bemerkenswert ist die Poliermaschine der Firma Karl Weiß & Co., Stuttgart.

V. Der Holzversand. Der Holzversand im großen erfolgt: a) Auf dem Wasserwege in Flößen (Traften) unter Benutzung von Flußläufen und Kanälen, teils unter Ausnutzung der Strömung, teils unter Benutzung von Schleppdampfern. Geflößt werden fast nur Nadelhölzer; doch werden auf den Flößen oftmals beträchtliche Mengen von Laubhölzern als Auflast befördert. Von besonderer Bedeutung für den Holzversand im russisch-polnischen Produktionsgebiet sind die Memel (russisch Njemen) und die Weichsel mit ihren Nebenflüssen und Anschlußkanälen. In Deutschland sind als Wasserwege von Bedeutung: Oder, Elbe, Main, Neckar, Rhein und Weser. Von Stettin aus gehen oderaufwärts, durch den Finowkanal nach Spree und Havel übergeleitet, große Mengen nordischen und russischen Holzes nach Berlin und bis zur Elbe, hauptsächlich nach Magdeburg. Eine Übersichtskarte der deutschen Schiffahrtsstraßen mit Anschlußstrecken ist vom Preuß. Ministerium der öffentlichen Arbeiten herausgegeben und im Gea-Verlag, G. m. b. H. Berlin W35 erschienen.

Des weiteren sei auf das Buch von Ebner: „Flößerei und Schiffahrt auf Binnengewässern“ (s. Fachliteratur) verwiesen. Die Küstenschiffahrt sowohl wie der überseeische Holzverkehr benutzen überwiegend Segelschiffe. In Dampfern werden in der Regel nur die kostbaren tropischen Edelhölzer verfrachtet. Über Frachten im Übersee-Verkehr geben die Schiffahrtsgesellschaften Auskunft.

b) Auf Eisenbahnen, vorwiegend nach Sondertarifen, aus denen die Frachtsätze [illegible]ichtlich sind. Des weiteren sei auf die [illegible] d Th. Wilsen. Umfassendes statistisches Material über den Holzversand zu Wasser und zu Lande s. bei Krais „Die Hölzer“.

VI. Holzwirtschaft. Die bedeutendsten europäischen Holzausfuhrländer sind: Rußland, Finnland, Schweden, Norwegen, Polen, Rumänien und die Länder der ehemals österreichisch-ungarischen Monarchie. In allen übrigen europäischen Ländern, Deutschland eingeschlossen, bleibt die Holzproduktion hinter dem Verbrauch zurück. Sie sind infolgedessen auf eine mehr oder minder umfangreiche Einfuhr angewiesen. Besonders umfangreich ist die Holzeinfuhr nach Großbritannien und Irland, Frankreich, Belgien und Holland.

Deutschland hat einen starken von Ost nach West und von Süd nach Nord gerichteten Holzverkehr im eigenen Lande. Das polnische Kiefernholz, welches den östlichen, jetzt zum großen Teile an Polen verloren gegangenen und den ostpreußischen Waldgebieten entstammt, ging vor dem Kriege westwärts bis zur Elbe und Weser. Ein Hauptstapelplatz ist Magdeburg. Seit Kriegesbeginn herrscht infolge mangelnder Einfuhr an nordischen und amerikanischen Nadelhölzern eine außerordentliche starke Nachfrage nach polnischer Kiefer, auch in den sehr aufnahmefähigen Provinzen Rheinland, Westfalen und Hessen-Nassau. Der Osten erzeugt ferner sehr große Mengen Schnittmaterialien aus auf dem Wasserwege eingeführten russischen und galizischen Rundhölzern, die teils nach dem Westen des Reiches gehen, zum größten Teil jedoch nach England, Holland und Belgien ausgeführt werden. An diesem Außenhandel ist Danzig am stärksten beteiligt. Doch haben auch Memel, Königsberg, Lübeck und Stettin beträchtlichen Holzverkehr aufzuweisen, der verstärkt wird durch die Zufuhren und den Durchgangsverkehr von finnischen, nordrussischen und schwedischen Hölzern (Archangel-, Kotka-, Geffle-Kiefer, Petersburger, Memeler Tanne usw.).

Das industriereiche Sachsen erhält elbabwärts böhmische, elbaufwärts von Hamburg aus amerikanische und nordische Hölzer und polnische Kiefer aus Magdeburg. Hamburg und Bremen sind Haupteinfuhrhäfen für amerikanische und sonstige überseeische Hölzer. Die Masseneinfuhr wird vorwiegend von amerikanischen Kiefernarten (Pitch-, Carolina-, Shortleaf-, Yellow-Pine usw.) bestritten, die vor dem Kriege besonders in Rheinland und Westfalen ein sehr aufnahmefähiges Absatzgebiet gefunden hatten und die in großen Mengen auch rheinaufwärts verfrachtet wurden. Großen Anteil an der Einfuhr

über Bremen und Hamburg hatten ferner: Whitewood, Cottonwood, Weiß- und Roteiche, Hikory und amerikanischer Nußbaum, ferner japanische Eiche, das tropische Teakholz und die minderwertigen, aber für die Sperrholzfabrikation sehr wichtigen afrikanischen Mahagoniarten. Die beiden Hafenstädte sind auch Hauptabladeplätze für die vielerlei überseeischen Edel- und Luxushölzer, die von hier aus den verschiedenen holzverarbeitenden Gewerben zugeführt werden. Große Mengen russischen, finnischen und schwedischen Holzes kamen vor dem Kriege durch Ost- und Nordsee und rheinaufwärts nach Westdeutschland (Stapelplätze: Duisburg, Düsseldorf, Köln). Süddeutschland deckt seinen Bedarf an Nadelhölzern im wesentlichen aus eigenen Beständen und gibt im Eisenbahnverkehr und auf dem Main-Rheinwege große Mengen an Westdeutschland ab. Die Ausfuhr rheinabwärts nach Holland war vor dem Kriege sehr herabgemindert. Für den Binnenhandel bedeutungsvoll sind ferner noch die märkische und schlesische Kiefer, Fichte und Tanne aus dem Harz und den Thüringischen Wäldern, Tanne aus dem Schwarzwald, Lärchenholz aus Bayern, Buchenholz aus dem südlichen Westfalen (Sauerland), der Eifel, aus Thüringen, dem Solling, dem Spessart und Odenwald, der süddeutschen Hochebene und aus Oberschlesien. Eiche findet sich allerwärts, im Westen und Südwesten jedoch reichlicher als in den übrigen Teilen des Reiches. Der Osten empfängt russisches und galizisches Eichenholz als Aufladung der Nadelholzflöße. Die westfälische und niederrheinische Eiche ist minder geschätzt, wertvoller ist das süddeutsche und thüringer Eichenholz und am höchsten im Ansehen und im Preise steht die Spessarteiche, die insbesondere von den Furnierwerken sehr gesucht wird. Bemerkenswert ist die Einfuhr russischer Erle und Aspe, die als Rohmaterial der Sperrholzfabrikation eine große Rolle spielen. Alle übrigen Hölzer decken vorwiegend den heimischen Bedarf und spielen im Holzverkehr eine ziemlich nebensächliche Rolle.

Das ehemalige Österreich-Ungarn hatte einen hochentwickelten Binnenhandel namentlich in den Sudetenländern und in Ober- und Niederösterreich aufzuweisen. Die natürlichen Wasserstraßen — als bedeutendste die Donau — nehmen einen der Ausfuhrrichtung entgegengesetzten Weg, weshalb sie für den Holzverkehr von geringerer Bedeutung sind, als die deutschen Ströme. Böhmen gibt Tanne und Eiche, zum Teil auch andere Laubhölzer unter Benutzung der schiffbaren Moldau und Elbe an Deutschland ab. Fichtenholz für den Musikinstrumentenbau (Resonanzholz) liefert der Böhmerwald und das Fichtelgebirge. Die südlichen Alpenländer liefern viel Nadelholz und Buche nach Italien. Ein hervorragendes Produktionsgebiet für hochwertiges Tannen- und Fichtenholz aus alten Beständen bilden die Karpathen. Der nördliche Teil versendet große Mengen auf der Weichsel nach Deutschland und ins Ausland, der südliche Teil verfrachtet vorwiegend über Gallatz. Die Buche ist besonders reichlich in den Kalkalpen, in Südsteiermark und Krain vertreten, außerdem in den Vorgebirgen der Karpathen. Ein für die Ausfuhr sehr wichtiges Gebiet bildet Slavonien, Kroatien, Südungarn und der Nordosten Bosniens. Es liefert, obwohl auch die dort mindergeschätzte Buche reichlich vorhanden ist, sehr große Mengen hochwertigen Eichenholzes, insbesondere die berühmte slavonische Eiche. Die Ausfuhr geht vorwiegend über Fiume nach Italien und Frankreich. An ihr sind besonders auch eichene Faßdauben umfassend beteiligt.

In Rußland ist der Nordwesten des Reiches außerordentlich waldreich. Der Südosten dagegen ist waldarm, er wird vom Norden her vorwiegend auf der Wolga mit Holz versorgt. Für den Außenhandel sind zu unterscheiden:

a) Das Holzgebiet des Weißen Meeres mit überwiegend Kiefern- und Fichtenbeständen von verhältnismäßig geringer Stärke. Hauptstapelplatz ist Archangelsk. 75% der Ausfuhr gehen nach England.

b) Das Ostseegebiet. Düna, Newa, die obere Wolga und durch den Beresina-Dünakanal angeschlossen der Dnjepr bilden hier ein weitverzweigtes Netz von Wasserstraßen, das durch Eisenbahnlinien ergänzt wird. Die wichtigsten Ausfuhrhäfen sind: Riga, St. Petersburg, Kronstadt, Narva, Reval, Windau und Libau. Gewaltige Holzmengen, hauptsächlich Tanne und Kiefer, in beträchtlichen Mengen auch Eiche, Erle und Aspe nehmen von hier aus ihren Weg nach Deutschland (insbesondere nach Westdeutschland) England, Holland, Belgien und Frankreich.

c) Das Schwarze Meergebiet. In den Hauptausfuhrhäfen Odessa und Cherson sammelt sich durch Zustrom auf der Donau Karpathenholz aus Ungarn und Rumänien, ferner russisches Holz aus dem Flußgebiet des Dnjepr, der mit seinen Nebenflüssen Pripet und Beresina und zahlreichen Kanälen ein weitverzweigtes Verkehrsnetz bildet. Diese Hölzer gehen durch die Dardanellen nach der Türkei, nach Griechenland und Ägypten, weiterhin nach den

westlichen Mittelmeerländern, zu einem Teil auch nach Belgien, England und Holland. Ein bemerkenswertes Ausfuhrholz ist der schön gemaserte kaukasische Nußbaum.

Finnland ist zu 46% Waldgebiet und an der Ausfuhr mit Fichte und Kiefer, — die jedoch meist geringere Stärken aufweisen — außerdem mit Birke und Aspe beteiligt. Wichtige Ausfuhrhäfen sind: Wiborg, Kotka, Trangsund, Fredrikshamm, Lovisa, Borga, Raumo, Brahestadt, Koivussari und Uleaburg. Das Ausfuhrholz geht im wesentlichen dieselben Wege als jenes des russischen Ostseegebietes.

Schweden ist eines der holzreichsten Länder und führt vorwiegend Fichte (Weißholz), Kiefer (Rotholz) und außerdem Birke aus. In Südschweden ist auch die Buche und Eiche vertreten. Das schwedische Holz ist nicht sehr stark, doch wird es geschätzt wegen seines gleichmäßig engringigen Wuchses, und weil es sich sehr gut verarbeiten läßt. Die Hobelwerke verwerten es im großen Umfange und mit Vorliebe zu Fußbodenbrettern, Fußleisten und Türbekleidungen. In den Holzbearbeitungsbetrieben werden einfache Zimmertüren für die Ausfuhr in großen Mengen aus dem heimischen Holze hergestellt. Außer Sägeholz ist auch Gruben- und Papierholz Gegenstand der Ausfuhr. Die wichtigsten Holzindustrien und Hafenplätze sind: Haparanda, Törefoes, Lulea, Pitea, Skelleftea, Umea, Gefle, Sundsvall, Hernösund, Söderhamm und Hudiksvall. Der schwedische Holzüberschuß geht zu einem Drittel nach England, außerdem sind Frankreich, Deutschland, Dänemark, Holland, Belgien und Spanien an der Holzausfuhr beteiligt.

In Norwegen halten sich Holzein- und -ausfuhr ungefähr die Wage. Die Holzarten sind dieselben, wie sie in Schweden vorkommen. $^{2}/_{3}$ der Ausfuhr geht nach England. Bemerkenswert ist, daß Afrika und Australien norwegisches Holz erhalten.

Rumänien ist am Weltholzhandel mit sehr hochwertigen Fichten- und Tannenhölzern beteiligt, die vorwiegend über Galaz und Braila verschifft werden. Die Ausfuhr von Eichen- und Nußbaumholz war vor dem Kriege mit hohen Zollsätzen belegt, um dem Raubbau entgegenzuwirken. Bemerkenswert ist der rege Holzaustausch mit den Ländern der ehemaligen österreich-ungarischen Monarchie.

Unter den auf Holzeinfuhr angewiesenen Ländern steht Großbritannien mit Irland an erster Stelle. Von seiner Bodenfläche sind nur 4,8% bewaldet. Die Holzeinfuhr hatte 1913 einen Wert von 676 Millionen Mark. Daran waren beteiligt: Rußland und Finnland mit 274,8, Schweden mit 91,9, Norwegen mit 27,8, die Vereinigten Staaten mit 102, Kanada 75,8, die übrigen Länder mit 103,7 Millionen Mark. Außer Sägewaren ist auch Grubenholz an der Einfuhr stark beteiligt.

Frankreich kann aus eigenen Waldbeständen, die 18,87% der Bodenfläche einnehmen, nur den Eigenbedarf an Brenn- und Grubenholz bestreiten und an letzterem größere Mengen nach England, Belgien und Spanien ausführen. Im übrigen ist es auf eine umfangreiche Einfuhr angewiesen. Der Wert der französischen Holzeinfuhr betrug 1907 244,6 Millionen Frank. Ihr steht die Ausfuhr (überwiegend Grubenholz) mit 75,3 Millionen Frank gegenüber. An der Einfuhr waren Schweden mit 29%, Rußland mit 23%, die Vereinigten Staaten mit 12% beteiligt. Der Rest verteilte sich ziemlich gleichmäßig auf Norwegen, Deutschland, Österreich, Italien, Rumänien, Kanada und die Schweiz.

Die Schweiz führt jährlich rund 400 000 cbm Holz ein und 100 000 cbm Holz aus. Die Einfuhr stammt zu je $^{1}/_{3}$ aus Deutschland und den Ländern der ehemaligen österreichisch-ungarischen Monarchie, zu $^{1}/_{6}$ aus Frankreich. Mit 6% sind die Vereinigten Staaten, mit 4½% Italien daran beteiligt. Die Ausfuhr geht zu 45% nach Frankreich, zu 22% nach Italien, zu 18% nach Deutschland.

Spanien führt jährlich rund 700 000 cbm Holz ein. Davon entfallen auf Rußland 32%, Frankreich und Portugal je 10%, Schweden und die Schweiz je 9%, auf Finnland und Nordamerika je 7%, auf Norwegen 6%. Die Ausfuhr ist im wesentlichen auf Kork beschränkt.

Italien hatte 1907 eine Holzeinfuhr im Werte von 87 Millionen Mark aufzuweisen, der eine Ausfuhr im Werte von nur 3,7 Millionen Mark gegenüberstand. Die Einfuhr wurde zu 75% von der ehemaligen österreich-ungarischen Monarchie (insbesondere den südslavischen Staaten), zu 14% von den Vereinigten Staaten bestritten. Der Rest verteilte sich auf die Nachbarländer, die auch die Ausfuhr überwiegend aufnehmen.

Von den Balkanstaaten haben die nördlich gelegenen beträchtliche, jedoch schwer zugängliche, unerschlossene Waldbestände aufzuweisen, so daß sie insbesondere Weichhölzer aus den ehemals österreich-ungarischen Staaten einführen. Ähnlich liegen die Verhältnisse in den südlichen Balkanstaaten, nur daß die notwendige Einfuhr hier mehr von Rußland

und Rumänien bestritten wird. Auf Rumänien ist bereits besonders hingewiesen worden.

Die Niederlande sind, da sie über eine Waldfläche von nur 7,7% verfügen, sehr stark auf Holzeinfuhr angewiesen. Infolge ihrer günstigen Lage sind sie am Zwischenhandel und Veredlungsverkehr hervorragend beteiligt. Rheinaufwärts nach Deutschland gingen 1908 an Holz 1 409 770 Tonnen, rheinabwärts aus Deutschland kamen nur etwa 37 000 Tonnen. Die Einfuhr nach den Niederlanden wird vorwiegend aus dem ostdeutsch-polnisch-russischen Holzgebiete, aus Finnland, Schweden und den Vereinigten Staaten bestritten.

Belgien ist zu 18% vorwiegend mit Laubholz bewaldet. Die Einfuhr hatte 1911 einen Wert von rund 160 Millionen Frank aufzuweisen, während die Ausfuhr dem Werte nach nur reichlich 3 Millionen Frank ausmachte. An der Holzeinfuhr waren 1913 Rußland und Finnland mit 38%, Schweden mit 14,5%, die Vereinigten Staaten mit 11,5%, Norwegen mit 11%, Frankreich mit 7%, Deutschland mit 6%, Holland mit 4,5%, Österreich-Ungarn und Japan mit je 1,4% beteiligt.

Dänemark ist vorwiegend mit Rotbuche bewaldet und in starkem Maße auf Holzeinfuhr aus den Ostseeländern angewiesen. Ihr Wert betrug 1907 rund 33 Millionen Mark.

Von den außereuropäischen Staaten haben insbesondere Kanada und die Vereinigten Staaten eine umfangreiche Ausfuhr nach Europa aufzuweisen. Kanada ist das waldreichste Land der Erde. Es ist besonders reich an hochwertigen Fichten, Tannen und Kiefern. An Laubhölzern liefert es Birke, Pappel, Esche, Buche, Ahorn, Eiche, Kastanie, Nußbaum und Hickory. Die Ausfuhr im Werte von jährlich 200 Millionen Mark geht zu ¼ nach den Vereinigten Staaten, zu einem noch größeren Teile nach England. Des weiteren haben daran Anteil Deutschland, Holland, Belgien, Frankreich, die Mittelmeerländer, Südamerika, Australien, Japan und China.

Die Vereinigten Staaten sind zu 37% der Bodenfläche bewaldet, doch verringert sich die Holzausfuhr infolge des ständig zunehmenden Eigenverbrauches. Immerhin ist der Wert der Holzausfuhr mit rund 220 Millionen Mark jährlich reichlich doppelt so hoch, wie jener der Einfuhr. Die Ausfuhr geht so ziemlich dieselben Wege wie jene Kanadas. In den Vereinigten Staaten sind 4 Wald- und Handelsgebiete zu unterscheiden. Das nördliche, die Region der großen Binnenseen und die atlantischen Staaten vom Lorenzostrom bis Virgina umfassende Gebiet liefert hochwertige Tannen, Fichten und Kiefernhölzer; außerdem Roteiche, Hickory, Zuckerahorn, Birke, Pappel und Tulpenbaum (Whitewood). Das zweite Gebiet umfaßt die Zentralstaaten am Mississippi. In ihm sind die Laubhölzer, insbesondere Weiß- und Roteiche, Platane, Hickory, Cottonwood und die als Bleistiftholz sehr geschätzte virginische Zeder vorherrschend. Ein drittes Gebiet bilden Alaska, Washington, Oregon und Kalifornien. Es hat außer den Nadelhölzern des nördlichen Gebietes insbesondere Oregon-Zeder, Gelbkiefer (Yellow-pine) und das als Rotholz (Redwood) im Handel befindliche Holz des Mammutbaumes aufzuweisen. Das vierte Gebiet umfaßt die Küstenländer am Golf von Mexiko, insbesondere die Staaten Nord- und Südkarolina, Georgia, Florida, Alabama, Mississippi, Louisiana und Texas. Von hier aus erfolgt vorwiegend die Ausfuhr hochwertiger Kiefern (Pitch-pine, Karolinapine, Yellow-pine usw.).

Das tropische Amerika ist für Weichhölzer auf die Einfuhr aus der Union und Kanada angewiesen. Dagegen hat es einen umfangreichen Ausfuhrhandel nach Europa mit Luxus- und Farbhölzern aufzuweisen, vorwiegend mit Mahagoni, Palisander, Ebenholz, Pockholz, Grenadill, Amarant, Guajakholz, Quebracho, Rot- und Blauholz usw. Edelhölzer gleicher und ähnlicher Art, außerdem das als Schiffsbauholz hochgeschätzte Tiekholz (Teak) werden auch aus Hinterindien und von den ostindischen Inseln nach Europa gebracht. Japan war vor dem Kriege an der Ausfuhr nach Europa hauptsächlich mit japanischer Eiche, mit Tamo- und Senholz beteiligt. Australien lieferte Karri und Yarrah als gesuchtes Material für Stöckelpflaster, während es mit Weichhölzern auf Einfuhr angewiesen ist. Aus Afrika kamen mehrere Mahagoniarten (Okumé-, Eboni-, Sapeli-Mahagoni), außerdem afrikanisches Tiekholz, ferner verschiedene Edelhölzer wie Ebenholz, Rosenholz, Zedern usw.

VII. Die Holzarten.

A. Die fünf wichtigsten Hölzer des Handels und des Massenverbrauchs.

1. Fichte oder Rottanne (franz.: Epicéa; engl.: spruce). Wichtigste europäische Art: Gemeine Fichte (Picea excelsa); Farbe: weiß, ins gelbliche spielend; harzreiche, weiche Nadelholzart. Vielverwendetes Bauholz, bevorzugtes Tischlerholz für billige Möbel und Bautischlerarbeiten. Als Blindholz

für furnierte Arbeit weniger geeignet und der Kiefer nicht gleichwertig. In ausgesuchten Sortimenten das wichtigste Resonanzholz für den Musikinstrumentenbau. Sehr geschätztes Böttcherholz für Holzwannen, Schaffel usw.; der Tanne und Kiefer gegenüber bevorzugt als Schleif- und Zelluloseholz und als Material zur Erzeugung von Holzwolle und Dachschindeln; viel verwendet als Grubenholz, obwohl weniger dauerhaft als Kiefernholz, gut geeignet zu Schiffsmasten. Die feinjährige schwedische und nordrussische Fichte (Weißholz) wird als Material für die Erzeugung von Fußböden und Hobelwaren besonders geschätzt. Fichte wird im Handel viel vermischt und verwechselt mit Tanne, trotzdem sie schöner von Farbe und dauerhafter ist. Handelswichtige amerikanische Arten sind: Sitkafichte (Picea Sitchensis); Schwarzfichte (Picea nigra); kanadische Weißfichte (Picea alba); die letztgenannte Art ist als Bauholz minder brauchbar, als Schnittholz wertvoll.

2. Tanne (franz.: sapin; engl.: fir wood). Verbreitetste europäische Art: Weiß- oder Edeltanne (Abies pectinata); Farbe: weiß, ins graurötliche spielend; harzarme weiche Nadelholzart, vielverwendetes Bau- und Tischlerholz, für äußere Bauarbeiten weniger geeignet; als Blindholz, Böttcherholz (Spaltholz), Zelluloseholz (Schleifholz), Grubenholz und Schindelholz, sowie als Material für Fußböden, Hobelwaren und Holzwolleerzeugung vielfach als Ersatz für Fichte verwendet, doch weniger geschätzt. Handelswichtige amerikanische Arten: Kalifornische oder Douglastanne (Abies Douglasii) sehr wertvoll, von rötlich weißer Farbe, infolge starkentwickelter Spätholzzonen dem Lärchenholz ähnlich. Kanadische oder Hemlocktanne (Abies canadensis); Balsamtanne (Abies balsamea); letztere wird vorwiegend zu Schnittholz verwendet.

3. Kiefer oder Föhre, (franz.: pin, engl.: pine.) Wichtigste mittel- und nordeuropäische Art: Weißföhre (Pinus silvestris); Farbe: rötlichgelb mit gelblich weißem Splint; bei feuchter Lagerung und langsamer Austrocknung wird Kiefernholz leicht blaufleckig („angeblaute" Kiefer); sehr harzreiche, dauerhafte Nadelholzart; bevorzugt zu Erd- und Wasserbauten, zu Piloten, Bahnschwellen, Grubenhölzern, zu Schiffsmasten, äußeren Bautischlerarbeiten, im Waggon- und Schiffbau. Viel verwendet und geschätzt im Hochbau, für den Innenausbau, als Möbelholz, insbesondere als Blindholz für furnierte Arbeiten und als Böttcherholz. Als Zelluloseholz (Schleifholz), zu Fußböden und als Material für Holzwolle, vielfach an Stelle von Fichtenholz verwendet, doch weniger geschätzt. Weitere handelswichtige europäische Arten: a) Schwarzkiefer (Pinus nigra austriaca) in Deutschösterreich und auf dem Balkan verbreitet, sehr harzreich, umfassend zur Harzgewinnung benutzt; zu Wasserbauten brauchbar, sonst wenig geschätzt.

b) Zirbelkiefer (Zirbe, Arve) (Pinus cembra); im Hochgebirge der Alpen und Karpathen heimisch; Farbe: rötlichgelb mit weißem Splint, an der Luft stark nachdunkelnd; sehr feinjährig, weich, leicht, wohlriechend. Als Material für Holzschnitzwerke und Spielsachen, sowie für Möbel und Innenausbau sehr geschätzt.

c) Weimuts-Kiefer oder Strobe (Pinus strobus), amerikanischen Ursprungs, in Deutschland und Österreich stark kultiviert, hellerfarbig als Zirbelkiefer, grobjährig, weich, leicht, gut spaltbar; sehr gut stehendes Holz, infolgedessen wertvoll als Blindholz für furnierte Tischlerarbeit; in der Modelltischlerei geschätzt. In Amerika als White-pine sehr verbreitet, viel verwendet und an der Ausfuhr beteiligt.

Handelswichtige amerikanische Arten: Pitch-pine (deutsch: Pechkiefer) Handelsbezeichnung des Holzes von Pinus palustris, in Amerika Longleaf-pine (deutsch: langnadelige Kiefer) genannt. Rötlichgelb mit dunklen, scharf hervortretenden fast hornartig erscheinenden Spätholzzonen. Außerordentlich harzreich, fest und dauerhaft; höchstwertige Kiefernart für Erd- und Wasserbauten, für den Waggon- und Schiffsbau, sehr geschätzt als Material für äußere Bautischlerarbeiten, für Fußböden, Eisenbahnschwellen, Stöckelpflaster usw. Rundgeschälte Pitchpine-Maserfurniere finden in der Tischlerei Verwendung. Red-pine (deutsch: Rote Kiefer). Handelsbezeichnung für das Splintholz (Seitenholz) von Pitch-pine (Pinus palustris), gelblichweiß, wesentlich minderwertig gegen Pitch-pine. Der Feuchtigkeit ausgesetzt wird es leicht schwarzfleckig. Im Innenausbau und als Tischlerholz brauchbar. Das in Amerika als Red-pine bezeichnete Holz von Pinus resinosa spielt im Überseeholzhandel ebensowenig eine Rolle, wie das dort als Pitch-pine bezeichnete Holz von Pinus rigida. Carolina-pine. Handelsbezeichnung für das Holz von Pinus echinata oder taeda, in Amerika Shortleaf-pine (deutsch: kurznadelige Kiefer) genannt, rötlichgelb, weniger harzreich als Pitch-pine, sehr geschätzt und wertvoll als Tischlerholz für Innenausbau und Möbel. In Westdeutschland sind Carolina-pine-Küchenmöbel sehr beliebt und verbreitet. Yellow-pine, das Holz von Pinus ponderosa, minder

harzreich und dauerhaft als Pitch-pine, als Tischlerholz für Innenausbau und Möbel wertvoll.

4. Eiche (franz.: chène;- engl.: oak). Wichtigste europäische Arten: a) Stiel- oder Sommereiche (Quercus penduncu-lata), b) Trauben- oder Wintereiche (Quercus sessiliflora), c) Weichflaumige- oder Schwarzeiche (Quercus pubescens); letztere ist auf die südalpine Zone und die Mittelmeerländer beschränkt; Eiche ist das am meisten verwendete und vielseitigst verwendbare Laubholz, durch Festigkeit, Dauerhaftigkeit und Schönheit ausgezeichnet; Farbe hell gelbbraun mit gelblichweißem unverwendbarem Splint, der stark dem Wurmfraß ausgesetzt ist. Im Radialschnitt (Spiegelschnitt) sind die quer gelagerten Markstrahlen (Spiegel) als breite Streifen auffallend ersichtlich. Die grobjahrigen, festeren und härteren Arten, in der Farbe meist ins graue spielend, sind für technische Zwecke, die milden, feinjährigen, ins rötliche spielenden Arten als Furnier- und Möbelholz bevorzugt. Eiche ist für Erd-, Wasser- und Hochbau vorzüglich geeignet; viel verwendet wird es zu Piloten, Eisenbahnschwellen, Faßdauben, Parkettstäben, als Stellmacherholz, im Innenausbau, in der Bau- und Möbeltischlerei und in allen Zweigen der Holzindustrie, im Waggon- und Schiffbau. Infolge reichlichen Gerbstoffgehaltes ist es hervorragend beizfähig. Handelswichtige außereuropäische Arten:

a) Nordamerikanische Weißeiche (white oak; Qu. alba). Vorwiegend als Bau-, Faß- und Parkettholz und infolge grober Struktur nur zu minderwertigen Möbeln verwendet.

b) Nordamerikanische Roteiche (red oak, Qu. rubra) minderwertig, für untergeordnete Zwecke brauchbar.

c) Immergrüne japanische Eiche (in Japan Shinoki genannt; Qu. cuspidata). Bau-, Waggonbau- und Stellmacherholz, auch zunehmend als Möbelholz verwendet.

d) Die in Südfrankreich, Spanien, Portugal, Italien und Nordafrika heimische Korkeiche (Qu. suber) liefert in ihrer dicken schwammigen Rinde den Kork (s. d.); das Holz ist minderwertig und als Nutzholz ohne Bedeutung.

Schwarzeiche, Mohr- oder Wassereiche wird das Holz von Eichenstämmen genannt, die sich jahrhundertelang unter Wasser oder im Moor befanden und die bei Flußbaggerungen, beim Abbruch alter Wasserbauwerke und bei der Moornutzung zum Vorschein kommen. Es ist von grau- oder braunschwarzer bis tiefschwarzer Farbe, sehr hart und zum Reißen geneigt und wird meistens zu besseren Möbeln und Innenausbauarbeiten verwendet.

5. Rotbuche (franz.: hètre; engl.: beech). Wichtigste europäische Art: Gemeine Rotbuche (Fagus silvatica); gleichförmig dichtes, festes, hartes, leicht spaltbares Laubholz, von weißrötlicher bis lichtrotbrauner Farbe. Unter Wasser dauerhaft, dagegen wechselnder Einwirkung von Nässe und Trockenheit nicht widerstehend und deshalb als Bauholz unverwendbar. Viel gebraucht als Stellmacherholz (Subbien), zu Drechslerwaren (Tisch- und Stuhlfüßen, Geländerpfosten, Schaufelstielen, Werkzeugheften usw.), zu Bürstenhölzern, Holzwaren aller Art, zu Stühlen und geringeren Tischlerarbeiten. In gedämpftem Zustande hervorragend biegefähig und deshalb das überwiegend verwendete Material für gebogene Möbel. Gedämpft außerdem viel verwendet zu Radfelgen, Treppenstufen und Parkettstäben. In Form von Messer- und Schälfurnieren ein wichtiges Rohmaterial für Sperrholzplatten. Gut beiz- und imprägnierfähig. Im imprägnierten Zustande zu Eisenbahnschwellen brauchbar. Höchstwertiges Brennholz: Bevorzugt zur Gewinnung von Holzkohlen. Die Rotbuche ist auch in Amerika und Australien heimisch; doch sind die ausländischen Arten für den Holzhandel von sehr geringer Bedeutung.

B. Handelswichtige in- und ausländische Werk- und Nutzhölzer.

6. Ahorn (franz.: érable; engl.: maple). Wichtigste europäische Art: Bergahorn (Acer pseudoplatanus) hart, dicht, gut polierfähig, von fast rein weißer Farbe. Begehrtes Drechslerholz, als Massivholz, vorwiegend aber in Form von Furnieren auch in der Tischlerei und in der Musikinstrumentenindustrie verwendet. Vorzüglich zum Durchbeizen geeignet. Beliebt ist grau durchbeizter Ahorn, während schwarzdurchbeizter Ahorn neben schwarzdurchbeiztem Birnbaum als Ebenholzersatz vielseitig Verwendung findet. Geschätzt sind wellig quer gemaserte seidenglänzende Stücke, die meist zu Furnieren verarbeitet werden. Das etwas dunklere, rötliche Holz des Spitzahorns (Acer platanoides) ist gröber und härter; es findet vorwiegend als Werkzeugholz und als Stellmacherholz Verwendung. Als Drechslerholz begehrt ist das gelbrötliche Holz des Feldahorns oder Masholders (Acer campestre). Der Ahorn ist in den verschiedenen Arten in ganz Europa verbreitet. Von zahlreichen amerikanischen Arten wird vorwiegend der Zuckerahorn (Acer saccharinum) nach Europa ausgeführt. Er ist sehr hart, von mehr ins Bräunliche

spielender Farbe und soll für Parkettfußböden ein sehr geeignetes Material liefern. Von schönen Maserstücken amerikanischer Arten werden Schälfurniere hergestellt, die naturfarbig weiß und grau durchbeizt unter der Bezeichnung Vogelaugenahorn in den Handel kommen. Sie finden in der Kunsttischlerei vielfache Verwendung.

7. Akazie (franz.: acacia; engl.: acacia). Falsche Akazie oder Robinie (Robinie pseudoacacia); hartes, zähes, grüngelbes Holz, vorwiegend in der Stellmacherei und Drechslerei verwendet. Zahlreiche Akazienarten der tropischen Länder dienen dem örtlichen Bedarf, ohne im Handel eine Rolle zu spielen.

8. Apfelbaum (franz.: pommier; engl.: apple wood.) Wichtigste Art: Wilder oder Holz-Apfelbaum (Pirus malus). Dichtes, hartes Holz von blaßroter bis hell rotbrauner Farbe mit hellerem Splint, zumeist als Drechslerholz verwendet, geschätzt zur Herstellung von Webschützen.

9. Birke (franz.: bouleau; engl.: birch). In zahlreichen Arten in Europa, Asien und Amerika verbreitet. Wichtigste europäische Art: Weißbirke (Betula alba); Holz rötlich bis goldgelb, mäßig hart, zäh, elastisch. Sehr geschätztes Stellmacherholz. Auch zu Drechslerarbeiten und zu billigen Stühlen viel verwendet. In der Kunsttischlerei werden Furniere der wellig gemaserten schwedischen und finnischen Birke sowie der durch goldgelbe Farbe ausgezeichneten amerikanischen Birke umfassend verarbeitet. Vor dem Kriege wurde in verschiedenen Farben durchbeiztes Birkenholz unter der Bezeichnung Björkholz aus Schweden eingeführt.

10. Birnbaum (franz.: poirier; engl.: pear wood). Wichtigste Art: Wilder oder Holzbirnbaum (Pirus communis); hartes, feinfaseriges schwer spaltiges durch gleichmäßig dichtes Gefüge ausgezeichnetes Holz von blaßroter bis hell rotbrauner Farbe. Bevorzugt zu Bildhauer- und Drechslerarbeiten, zu Modellen, Druckformen, Reißschienen usw.; gelegentlich auch als Möbelholz verwendet. Schwarz gebeizt oder durchgebeizt der meist verwendete Ersatz für Ebenholz.

11. Buchsbaum (franz.: buis; engl.: box wood). Wertvolles gelbes Holz, außerordentlich dicht, fest und feinfaserig; sehr geschätzt als Material für Holzschnitt-Druckstücke und als solches kaum ersetzbar. Besonders geschätzt ist „Abassia-Buchs" vom hochstämmigen Buchsbaum (Buxus sempervirens) aus den Ländern am Schwarzen Meere. Minderwertig, jedoch in der Musikinstrumentenindustrie und in der Drechslerei viel verwendet ist Buchsbaum italienischen, französischen und spanischen Ursprungs. Buchsbaumholz wird zumeist nach Gewicht verkauft.

12. Ebereschen- oder Vogelbeerbaum (franz.: sorbier; engl.: sorb wood). Holz des gemeinen Ebereschen- oder Vogelbeerbaumes (Sorbus aucuparia) und des zahmen Ebereschen- oder Schierlingsbaumes (Sorbus domestica); kurzfaserig, zäh, dicht und schwer, von hell rotbrauner Farbe. Vorwiegend zu Drechslerarbeiten verwendet. Für den Handel von geringer Bedeutung.

13. Erle, auch Else oder Eller genannt (franz.: aune; engl.: alder). Grobfaseriges, weiches Holz, frisch gefällt von leuchtend roter, trocken von hell blaßroter Farbe. Wichtigste Art: Schwarzerle (Alnus glutinosa). Außer dem einheimischen Erlenholze wird die in großen Mengen eingeführte russische Erle vielseitig verwendet als geschätztes Rohmaterial für Zigarrenkisten, Pantoffeln, Holzschuhe, Drechsler- und Bildhauerarbeiten, für Schälfurniere, Sperrholzplatten und Modelle. Da es sich gut beizen und polieren läßt, wird Erlenholz vielfach zur Nachahmung von Nußbaum- und Mahagoniholz mißbraucht und zu billigeren Möbeln verarbeitet. Im Freien verwendet ist es nicht dauerhaft.

14. Esche (franz.: frêne; engl.: ash). Hartes grobporiges, durch seine Zähigkeit, Biegsamkeit und Elastizität ausgezeichnetes Holz von gelblich-weißer bis hellbrauner Farbe. Wichtigste Art: Gemeine Esche (Fraxinus excelsior); geschätztes viel begehrtes und vorzügliches Werkholz für die Stellmacherei, für den Waggonbau, für landwirtschaftliche Maschinen und Geräte, für Flugzeuge und Sportgerät, Werkzeug, Peitschenstiele, Faßreifen und Flechtspäne; in Form von Massivholz und Furnieren des öftern zu Möbeln und feinen Tischlerarbeiten verwendet. Eine Besonderheit sind die durch schöne Maserung ausgezeichneten Schälfurniere der ungarischen Esche, die unter der Bezeichnung „Ungarische Blumenesche" im Handel eine Rolle spielen.

15. Hickory (franz. und engl.: hickory). Handelsbezeichnung für das Holz verschiedener Caryaarten Nordamerikas. Im Aussehen und in seinen Eigenschaften dem Eschenholze sehr ähnlich, aber fast noch zäher als dieses, zu gleichen Zwecken verwendet wie Eschenholz, in großen Mengen insbesondere zu Radspeichen und Felgen.

16. Kastanie (franz.: châtaignier; engl.: chestnut wood). Das großporige, biegsame, mittelharte Holz des echten Kastanienbaumes (Castanea vesca) ist im Aussehen und in der Farbe dem Eichenholze sehr

ähnlich. Sein Gehalt an Gerbstoff ist noch größer als jener der Eiche. In den Mittelmeerländern wird es umfassend zu Faßdauben verarbeitet; auch ist es als Tischlerholz brauchbar. Das Holz der amerikanischen Edelkastanie wird gelegentlich auch nach Europa verfrachtet. Wesentlich verschieden ist das Holz der wilden oder Roßkastanie (Aesculus hippocastanum). Es ist weiß, weich, wenig geschätzt; als Blindholz, für Holzschuhe, Bürstenhölzer und dergl. brauchbar; für den Handel fast ohne Bedeutung.

17. Kirschbaum (franz.: cérisier; engl.: cherry wood). Wichtigste europäische Art: Wilder und Waldkirschbaum (Cerasus communis oder Prunus cerasus L.). Dichtes, mäßig hartes, gut polierfähiges Holz von rötlichgelber Farbe und schöner Maserung. In Form von Massivholz und Furnieren zu besseren Möbeln und sonstigen Tischlerarbeiten sowie im Innenausbau viel verwendet. Den gleichen Verwendungszwecken dient das Holz der amerikanischen Traubenkirsche (Cerasus virginiana). Das Holz derselben ist hellrötlich, dem Mahagoni ähnlich und dunkelt mit zunehmendem Alter stark nach. Als Drechslerholz kommt das Holz der Berg- oder Vogelkirsche (Cerasus avium), der Traubenkirsche (Cerasus padus) und der Weichsel- oder Sauerkirsche (Cerasus acida) in Betracht.

18. Lärche (franz.: mélèze; engl.: larch). Für den Handel wichtig ist das Holz der in den Alpen und Voralpen heimischen Lärche (Larix europaea); es ist das härteste und dauerhafteste heimische Nadelholz, sehr harzreich, von rotbrauner Farbe, mit schmalem gelbweißem Splint. Das Holz der im Hochgebirge heimischen Stein- oder Jochlärche ist erheblich dauerhafter als jenes der im Tale und in tieferen Lagen gewachsenen Graslärchen, das sich durch breitere Jahrringe und blassere Färbung kennzeichnet. Lärchenholz ist für fast alle Zwecke brauchbar, zu denen Kiefernholz verwendet wird. Es eignet sich vortrefflich zu Wasser-, Erd- und Brückenbauten, zu Piloten und Bahnschwellen und zu äußeren Bautischlerarbeiten. Auch als Möbelholz findet es Verwendung.

19. Linde (franz.: tilleul; engl.: lime wood). Das Holz der kleinblätterigen oder Winterlinde (Tilia parvifolia) und jenes der großblätterigen oder Sommerlinde (Tilia grandifolia) wird im Handel nicht unterschieden. Beide Arten liefern ein weißes, weiches, leichtes, dichtes und feinfaseriges Holz, welches ganz besonders als Material für Holzschnitzwerke und Bildhauerarbeiten sehr geschätzt wird. Außerdem findet es Verwendung zu Modellen, Spielwaren und Drechslerarbeiten, zu Reißbrettern, Flechtspänen, als Schleif- und Zelluloseholz. Lindenbast wird als Bindematerial von Gärtnern und Obstzüchtern gebraucht.

20. Mahagoni (franz.: acajou; engl.: mahogany). Das echte Mahagoni stammt von Swietenia Mahagoni und ist in Westindien und Zentralamerika heimisch; es ist von schöner zimmetroter bis rötlichbrauner Färbung, die mit zunehmendem Alter zu einem dunklen Rotbraun nachdunkelt. Farbe, Härte und Schönheit ist je nach dem Ursprung verschieden, weshalb dem Holze im Handel den Ursprung bezeichnende Namen gegeben wurden. Besonders hochwertig ist Cuba-Mahagoni. Geschätzt sind ferner Corinto-, San Domingo-, Honduras-, Panama-, Sabicu- und Tabasco-Mahagoni. Die drei ersten Arten sind durch Schwere, Härte und dichtes Gefüge ausgezeichnet. Mahagoni ist eines der geschätztesten Möbelhölzer und wird als Massivholz sowohl wie in Furnieren in großen Mengen verarbeitet. Eine Besonderheit sind die lebhaft geflammten und gemaserten Pyramiden-Mahagoni-Furniere, die aus starken Astgabelungen gewonnen werden. Im übrigen wird die Bezeichnung Mahagoni vom Handel einer großen Anzahl von dem Mahagoni ähnlichen Hölzern mannigfaltigen Ursprungs beigelegt. Unter diesen unechten Arten ist das sog. afrikanische Mahagoni von Bedeutung, welches vorwiegend von Khaya senegalensis stammt. Nach dem Ursprungsort bzw. dem Ausfuhrhafen werden auch hier verschiedene Sorten unterschieden, unter denen Gabun-, Okumé-, Sapeli- und Lagos-Mahagoni die wichtigsten sind. Das afrikanische Mahagoni ist grobfaserig, in einzelnen Arten streifig gemasert (Sapeli-Mahagoni), mittelhart, von hell- bis dunkelroter Färbung. Die besonders hellfarbigen Sorten Gabun und Okumé werden als Blindholz sehr geschätzt, in großen Mengen zu Sperrholz und Zigarrenkisten verarbeitet. Als australisches Mahagoni wird öfters das Jarrahholz (Eucalyptus emarginata) (s. dieses) bezeichnet.

21. Nußbaum (franz.: noyer; engl.: walnut wood). Wichtigste europäische Art: Gemeiner Walnußbaum (Juglans regia); feinfaserig, dicht, elastisch, von schöner Maserung und schöner brauner Farbe, vielfach von schwarzen Adern durchzogen. Der Splint ist grauweiß. Durch schöne Farbe und Maserung besonders ausgezeichnet ist das Nußbaumholz aus Ungarn, Bulgarien, der Türkei und aus Kaukasien. Das italienische Nußbaumholz ist von einer helleren, mehr graubraunen

Farbe. Eine wichtige Rolle spielen im Holzhandel zwei amerikanische Arten: Das amerikanische Nußbaumholz von Juglans nigra, welches sich durch gleichmäßige Struktur und eine dunkel-violettbraune Farbe auszeichnet. Eine hellere grauviolette Färbung zeigt das sog. Butternut von Juglans cinerea. Alle Nußbaumarten sind sehr geschätzte Möbel- und Kunsttischlerhölzer, deren Schönheit durch Polieren besonders zur Geltung kommt. Umfassende Verwendung findet es ferner zu Gewehrschäften. Aus Wurzelstücken und Auswüchsen am Stamm werden die wertvollen Nußbaum-Maserfurniere gewonnen.

22. Pappel (franz.: peuplier; engl.: poplar wood). Wichtigste Arten: Weiß- oder Silberpappel (Populus alba); Schwarzpappel (Populus nigra), Zitterpappel oder Aspe (Populus tremula), Pyramidenpappel (Populus pyramidalis). Alle Pappelhölzer sind weich, leicht, langfaserig, von weißer, gelbweißer oder hellbrauner Farbe Dem Wetter ausgesetzt sind sie nicht dauerhaft. Sehr geschätzt wird Pappelholz jedoch als Blindholz und als Rohmaterial für geschälte und gemesserte Blindfurniere. Umfassend wird es ferner zu Zündhölzern, zu Schachteln und als Schleifholz zur Papiererzeugung verwendet. Von den amerikanischen Arten wird das Holz der Balsampappel (Populus balsamifera) unter der Bezeichnung Cotton wood in großen Mengen auf die europäischen Märkte gebracht.

23. Pflaumenbaum (franz.: bois de prunier; engl.: plum wood). Wichtigste Art: Gemeiner Pflaumen- oder Zwetschenbaum (Prunus domestica); dicht, hart, gut polierfähig, von schöner rotbrauner Farbe, und lebhafter Maserung. Das Holz wird hauptsächlich zu Messerschalen und zu Drechslerarbeiten verwendet.

24. Platane (franz.: platane; engl.: plane wood). Wichtigste Arten: Orientalische Platane (Platanus orientalis); amerikanische Platane (Platanus occidentalis). Beide Arten sind auch in Europa eingebürgert. Das Holz ist dicht, zäh, hart, von gelblich- bis rötlich-weißer Farbe mit auffallenden „Spiegeln“ (Markstrahlen). Im Handel von geringerer Bedeutung wird es zumeist als Tischler- und Drechslerholz verwendet.

25. Pockholz, auch Guajakholz, Lignum sanctum, Franzosenholz genannt (franz.: bois de gaïac; engl.: pock wood). Stammpflanze: Guajakbaum (Guajacum officinale), auf den westindischen Inseln, in Kolumbia und Venezuela heimisch. Das Holz ist außerordentlich schwer, dicht, hart, fest, schwer spaltbar, von Guajakharz durchsetzt, dunkelbraun bis dunkel olivgrün von Farbe; von helleren und dunkleren Streifen durchzogen, von angenehmem Geruch. Wegen seiner fast metallenen Härte viel verwendet zu Kegelkugeln, Preßwalzen, Rollen, Achsenlagern, Knöpfen und sonstigen Drechslerarbeiten.

26. Rotholz. Im Handel meist mit dem englischen Namen Redwood bezeichnet (franz.: bois rouge). Holz des in Kalifornien heimischen Mammutbaumes (Sequoia gigantea und S. sempervirens); leicht, weich, außerordentlich feinjährig von schöner roter Farbe, die mit zunehmendem Alter in ein dunkles Rotbraun übergeht. Vorzügliches Tischlerholz (vgl. auch 69), wird von Insekten nicht angegriffen.

27. Satinnußbaum (franz.: bois de Rhode; engl.: red gum). Stammpflanze: Indischer und amerikanischer Amberbaum (Liquidambor styraciflua), dicht, hart, von lederbrauner Farbe, dunkel geadert. Im östlichen Nordamerika verbreitet. Geschätztes Möbelholz.

28. Sen, japanisches in der Struktur der Ulme, in der Farbe der Esche ähnliches Hartholz. Wahrscheinlich von Acanthopanax ricinifolium stammend. Das Holz, welches in den letzten Jahren vor dem Kriege auf den europäischen Märkten erschien, wird vorwiegend als Möbelholz verwendet.

29. Tamo, ein in der Struktur und Farbe der Rüster ähnliches, japanisches Hartholz. In den Vorkriegsjahren eingeführt, als Kunsttischlerholz brauchbar.

30. Teak, deutsch Tiekholz genannt (franz.:thèque; engl.: teak wood). Stammpflanze: Tectona grandis in Vorder- und Hinterindien und auf den Inseln des Sunda-Archipels; dicht, elastisch, außerordentlich dauerhaft, öl- und harzhaltig, sehr widerstandsfähig gegen Nässe, Trockenheit und Hitze; es wird von Insekten nicht angegriffen. Frisch geschnitten gelbbraun, mit zunehmendem Alter bis schwarzbraun nachdunkelnd. Infolge seiner Vorzüge das wichtigste Schiffsbauholz.

31. Ulme oder Rüster (franz.: ormeau; engl.: elm wood). Wichtigste europäische Arten: Feldulme (Ulmus campestris); Flatterulme (Ulmus effusa); Bergulme (Ulmus montana). Wichtigste amerikanische Arten: Weißulme (Ulmus americana); Traubenulme (Ulmus racemosa); die sog. Slipper-Elm (Ulmus fulva). Das Ulmenholz ist hart, dicht und zäh, von brauner Farbe mit gelbweißem Splint. Es ist sehr widerstandsfähig gegen wechselnde Nässe und Trockenheit und auch unter Wasser sehr dauerhaft. Verwendung findet es als Stellmacherholz, insbesondere zu Radnaben; außerdem zu Piloten, Wasserrädern, Brunnenröhren, im

Boots- und Wagenbau, zu Drechslerarbeiten aller Art. Auch als Möbelholz wird es gebraucht und für diesen Zweck ist insbesondere die slavonische Rüster sehr geschätzt. Die Wurzelstücke liefern schöne Maserfurniere.

32. Weide (franz.: saule; engl.: willow wood). Das weiße, zuweilen auch rötliche oder bräunliche Holz der Weidenstämme ist weich, dem Pappelholze ähnlich und wird zu gleichen Zwecken wie dieses verwendet. Die ein- bis dreijährigen Ruten, welche geschält oder ungeschält in den Handel kommen, bilden ein wichtiges Material der Korbflechterei. Als Korb- und Flechtweiden besonders geschätzt sind die Purpurweide (Salix purpurea), die Bandweide (Salix viminalis) und die Mandelweide (Salix amygdalina). Das brauchbarste Nutzholz liefert die Salweide (Salix caprea). Minderwertig ist das Holz der Weißweide (Salix alba) und der Bruchweide (Salix fragilis).

33. Weißbuche auch Hainbuche oder Hornbaum genannt (franz.: charme; engl.: hornbeam wood). Sehr festes, schwerspaltiges, zähes besonders dichtes und hartes Nutzholz von weißgrauer bis gelblichweißer Farbe. Das Holz der Weißbuche (Carpinus betulus) wird mit Vorliebe verwendet zu Radkämmen, Holzwerkzeugen, Schuhleisten, zu Schuhmacherstiften, Klavierbestandteilen und mancherlei Drechslererzeugnissen.

34. Whitewood ist die Handelsbezeichnung für das Holz des amerikanischen Tulpenbaumes (franz.: tulipier; engl.: tulip wood). Der in den südlichen Staaten der nordamerikanischen Union sehr verbreitete Tulpenbaum (Liriodendron tulipifera) liefert ein weiches, leichtes Holz von weißer, graugrüner bis bräunlicher Farbe. Es schwindet und wirft sich wenig und ist infolgedessen ein sehr geschätztes Blindholz der Möbeltischlerei. In Amerika wird es als Yellow poplar bezeichnet.

35. Zeder (franz.: bois de cèdre; engl.: cedar wood). Handelsbezeichnung für Hölzer verschiedener Abstammung. Die wichtigsten Arten sind: Die spanische oder mexikanische Zeder (Zedrela odorata), ein im tropischen Amerika und Asien wachsendes weiches und leichtes Laubholz (von grauroter Farbe, das vorwiegend zu Zigarrenkisten verwendet wird; rote Zeder oder Bleistiftzeder wird das Holz des in den Vereinigten Staaten heimischen virginischen Wacholders (Juniperus virginiana) genannt; es ist weich, dicht und von angenehmem Geruch. Außer zu Bleistifthüllen wird es auch für Möbel verwendet. Die weiße Zeder, der vorgenannten Art fast gleichwertig, ist das ostafrikanische Zedernholz (Juniperus procera). Außer den genannten gibt es noch für den Handel unwichtige Zedernarten. Auch dem Holze mehrerer Thujen- und Zypressenarten wird im Handel die Bezeichnung Zedernholz beigelegt.

C. Edel- und Luxushölzer.

36. Amarantholz, auch Purpurholz genannt (franz.: bois amaranthe; engl.: purple heart). Handelsname für verschiedene harte Edelhölzer von dunkel violettroter und purpurroter Farbe. Hauptsächlichste Stammpflanze: Copaifera bracteata; geschätztes, teures Edelholz der Kunsttischlerei.

37. Amboinaholz (franz.: amboina) aus Ostindien, angeblich von Pterospermum indicum stammendes, sehr geschätztes Maserholz (Amboinamaser) von dunkelbrauner Farbe; zumeist in Furnieren zu Intarsien und an Luxusmöbeln verwendet.

38. Atlasholz, auch Satinholz genannt (franz.: bois satiné; engl.: satin wood). Handelsname für mehrere Hölzer von zitron- bis goldgelber Farbe. Wichtigste Stammpflanzen sind: Ferolia guyanensis in Brasilien, Guyana und Westindien; Chloroxylon swietenia, in Ostindien. Das teure durch prächtigen Seidenglanz ausgezeichnete Holz wird vorwiegend in der Kunsttischlerei verwendet.

39. Bruyerholz (franz.: bruyère; engl.: briar wood); fein gemasertes Wurzelholz der Erica arborea, eines im ganzen Mittelmeergebiet verbreiteten Strauches. Das Holz wird vorwiegend zu Pfeifenköpfen verwendet.

40. Cocobolo, aus Mexiko und Zentralamerika stammendes Luxusholz von orangegelber Farbe, mit dunkelbrauner Aderung, sehr dicht, hart und schwer; geschätztes Kunsttischlerholz.

41. Zypressenholz (franz.: cyprès; engl.: cypress). Wichtigste Arten: a) Gemeine immergrüne Zypresse (Cupressus sempervirens), in Südeuropa heimisch; fest, dauerhaft, aromatisch riechend, von gelber bis gelbbrauner Farbe mit rötlicher Aderung. b) Zederzypresse (Cupressus thuyoïdes) in Kanada und in den nördlichen Vereinigten Staaten; leichtes wohlriechendes Holz von gelblichweißer, rötlich nachdunkelnder Farbe. c) Virginische oder Sumpfzypresse (Cupressus distichum); nordamerikanisches Holz von weißgelber, an der Luft rötlich nachdunkelnder Farbe; weich, zäh, elastisch und harzreich. Auch China und Japan haben zahlreiche Zypressenarten aufzuweisen. Zypressenholz findet vielseitige Verwendung in der Tischlerei.

42. Ebenholz (franz.: ebène; engl.: ebony). Handelsname für eine Reihe sehr

schwerer, dichter, dunkelfarbiger, zum Teil tiefschwarzer Hölzer. Das wertvollste Ebenholz liefert der tiefschwarze Kern der Ebenholz-Dattelpflaume (Diospyros Ebenum) auf Madagaskar und Ceylon. Weitere Stammpflanzen sind Diospyros melonoxylon auf Sumatra und mehrere afrikanische Diospyrusarten. Das streifige Makassar-Ebenholz des Handels stammt von Maba ebenus auf Ceylon und Hinterindien. Die sehr teuren Ebenhölzer finden in der Kunsttischlerei und im Instrumentenbau vielseitige Verwendung. Sie werden nach Gewicht gehandelt.

43. Eibenholz (franz.: if; engl.: yew); zähes, dichtes, schweres, engringiges und feinfaseriges Holz des gemeinen Taxusbaumes (Taxus baccata) von orangegelber Grundfarbe mit braunroter Aderung. Besonders geschätzt ist das kaukasische Eibenholz, doch kommen Eibenholzarten in ganz Europa, in Persien, Japan, China sowie in Kanada, Mexiko und den Vereinigten Staaten vor. Das Holz wird zu Bildhauer- und Drechslerarbeiten und im Instrumentenbau verwendet.

44. Eisenholz (franz.: bois fer; engl.: iron wood). Handelsname für eine Reihe außerordentlich schwerer und harter, westindischer und afrikanischer Hölzer. Als Stammpflanzen werden genannt: Sideroxylon in Südafrika, Metrosideros vera im malayischen Archipel, Mesua ferrea in Ostindien usw. Die Eisenhölzer werden zu Werkzeugen, Werkzeugteilen, zu Drechslerwaren, Maschinenwalzen, am Ursprungsorte selbst zu Achsen verwendet.

45. Grünherzholz (franz.: ebène verte; engl.: green heart). Sehr hartes, festes, schweres und zähes Holz von dunkelgrüner bis grünbrauner Farbe. Wichtigste Stammpflanzen: Tecoma leucoxylon in Guyana, Nextandra in Südamerika, Aspalatus ebenus auf den Antillen. Kunsttischler- und Drechslerholz; auch im Schiffs- und Wasserbau vielseitig verwendbar.

46. Grenadillholz, auch rotes Ebenholz und Kokosholz genannt (franz.: grenadille; engl.: red ebony). Hartes, dichtes, schweres Holz von brauner Farbe mit schwarzer Aderung. Als Stammpflanzen werden genannt: Brya ebenus in Westindien, Inga vera auf Kuba. Aus Afrika kommt Grenadillholz unbestimmter Herkunft in den Handel. Alle Arten liefern ein wertvolles Material für den Instrumentenbau und Drechslereierzeugnisse.

47. Hartriegelholz (franz.: cornouiller; engl.: cornel wood). Arten: Gemeiner Hartriegel (Cornus sanguinea) und Kornelkirsche (Cornus mascula), beides Sträucher, die ein hornartig festes, dichtes, und feinfaseriges Holz, von fleischrötlicher bzw. gelblichweißer, mit braunrotem Kern durchsetzter Farbe liefern. Es findet zu Stöcken, Drechslerarbeiten und Werkzeugteilen Verwendung.

48. Haselnußholz (franz.: noisetier; engl.: hasel wood). Vom gemeinen Haselstrauch (Corylus avellana), in Nord- und Mitteleuropa heimisch. Das Holz ist bei mittelmäßiger Härte dicht, feinfaserig, zäh und gut spaltbar. Es wird zu Stöcken, Stielen, Faßreifen, als Drechsler- und Schnitzerholz gebraucht.

49. Kampferholz (franz.: bois de camphre; engl.: camphor wood). Holz des in Japan und China heimischen Kampferbaumes (Laurus camphora), hart, bräunlich und rot geadert, mit ausgeprägtem Kampfergeruch. Im Innern der Stämme findet sich Kampfer zuweilen kristallinisch ausgeschieden vor. Infolge des Kampfergehaltes wird das Holz gern zu Kisten für Pelzwerk, zu Kästchen für Insektensammlungen, in den Heimatländern auch als Möbelholz gebraucht. Von schwächerem Kampfergeruch ist das lichtrote mahagoniähnliche schwere und harte Holz des Borneokampferbaumes (Dryobalanops camphora).

50. Königsholz (franz.: bois de violette; engl.: king wood). Handelsbezeichnung für verschiedene durch Schönheit der Farbe und Maserung ausgezeichnete Edelhölzer der Tropen. Arten: Mexikanisches Königsholz (Machaerium violaceum) dicht, hart, schwer, von braunvioletter Grundfarbe mit schwarzbrauner Aderung. Königsholz von Madagaskar, dicht, hart, schwer, von bordeauxroter Farbe, mit schwarzen Adern durchzogen. Beide Hölzer finden vornehmlich in Form von Furnieren zu feinen Tischlerarbeiten Verwendung.

51. Olivenholz (franz.: olivier; engl.: olive wood). Holz des europäischen Ölbaumes (Olea europaea), sehr hart, dicht und schwer, gelb mit braunem Kern, vielfach wellig gemasert. In Südeuropa, Nordafrika und den westasiatischen Ländern heimisch. Das Holz, insbesondere auch das schöngemaserte Wurzelholz eignet sich vorzüglich zu feinen Drechsler- und Tischlerarbeiten.

52. Padukholz (Padouk), von Pterocarpus indicus, einem in Indien heimischen Baume. Das in Hinterindien wachsende Holz (Ausfuhrhafen: Birma) ist sehr dicht, hart und schwer, von weinroter Farbe, mit dunkeln Adern durchzogen. Das ostindische Padukholz ist von intensiv roter Farbe. Beide Arten finden zu feinen Tischlerarbeiten Verwendung.

53. Palisanderholz, auch Jakarandaholz genannt (franz.: jakaranda; engl.:

jakaranda, palixander wood). Eines der wertvollsten Edelhölzer des tropischen Amerika. Stammpflanze: Jakaranda brasiliensis; dichtes, feines, hartes Holz, dunkelviolettbraun von Farbe, mit schwarzen Adern durchzogen und durch schöne Maserung ausgezeichnet. Das dunkelste und beste Holz kommt vorwiegend von Rio de Janeiro aus in den Handel. Vielfach wird das hellfarbige Holz als Jakaranda, das dunkelfarbige als Palisander bezeichnet. Der Name wird öfter auch als Handelsbezeichnung fur Hölzer ähnlicher Art und Farbe verwendet. Palisanderholz ist eines der edelsten und schönsten in der Kunsttischlerei verarbeiteten Hölzer.

54. Primaveraholz (franz.: primavera; engl.: white mahogany). In Struktur und Härte dem Mahagoni sehr ähnliche Holzart, von diesem jedoch durch die gelbe bis gelbrötliche Farbe unterschieden. Es stammt von der mexikanischen Westküste und wird vorwiegend als Möbelholz verwendet.

5. Rosenholz (franz.: bois de rose; engl.: rose wood). Handelsbezeichnung für verschiedene, teils durch rosenartigen Geruch, teils durch schöne rosarote Färbung ausgezeichnete Hölzer. Arten: Brasilianisches Rosenholz (Pao de Rosa) von Physocalymnus skaberinum. Prachtvolles Luxusholz von gelber Farbe mit hellroten Streifen lebhaft gemasert. Hauptausfuhrhafen: Bahia. Amerikanisches oder Jamaikarosenholz von Amyris balsamifera, rötlichbraun, dunkel geadert. Westindisches Rosenholz (engl. Blackwood) von Dalbergia latifolia. Afrikanisches Rosenholz von Pterocarpus erinaceus. Die vorstehend genannten durch schöne Farbe und Maserung ausgezeichneten Edelhölzer finden vorwiegend in der Kunsttischlerei Verwendung. Durch Wohlgeruch ausgezeichnet ist das Rosenholz von Cordia scabra, einem in Westindien heimischen Strauche, ferner das Holz von Convolvulus canariensis, einem auf den kanarischen Inseln wachsenden Strauche; des weiteren das Holz von Thespesia populnea, einem in Neukaledonien vorkommenden Baume.

56. Sandelholz (franz. santal; engl.: sandal wood). Dichtes, hartes, durch angenehmen Geruch ausgezeichnetes Holz von Santalum album, in Ostindien und im malayischen Archipel heimisch. Der Splint liefert das weiße, der Kern das gelbe Sandelholz. In Ostasien wird es viel zu Schnitzwerken, namentlich zu Götterstatuen, zu Fächern, Schmucksachen und als Räuchermittel verwendet. Das rote, geruchlose Sandelholz stammt von Pterocarpus santalinus. Das rote Sandelholz enthält einen harzartigen, roten Farbstoff, das „Santalin", der in gemahlenem Zustande zum Färben von Lacken und Politur, sowie in der Woll- und Lederfärberei Verwendung findet. Als beste Sorte gilt das von Ceylon und den Sundainseln stammende sog. Kaliaturholz. Das Sandelholz wird vorwiegend zu kleinen Kunstarbeiten von Schnitzern und Drechslern gebraucht.

57. Schlangenholz (franz.: bois tigré; engl.: tiger wood). Handelsname für mehrere durch dunkle Flecken auf hellem Grunde ausgezeichnete exotische Edelhölzer. Stammpflanzen sind: Brosimum Aubletii in Brasilien und Guyana, Machaerium Schomburghii aus Holländisch-Guyana. Beide Arten finden in der Kunsttischlerei, vorwiegend in Form von Furnieren Verwendung.

58. Sykomorenholz (franz.: sycomore; engl.: sycamore wood. Holz des in Zentralafrika, insbesondere im Niltale wachsenden Sykomorenfeigenbaumes (Ficus sycomores). Sehr schönes, festes und außerordentlich dauerhaftes Holz von dunkelgelber Farbe, braun punktiert; im Radialschnitt treten die Markstrahlen als sehr breite, braune, auffallende Spiegel in Erscheinung. Das Holz findet vorwiegend in der Kunsttischlerei Verwendung. Von den alten Ägyptern wurde es seiner Dauerhaftigkeit wegen zu Mumiensärgen verwendet.

59. Tallow-wood, vermutlich von Eucalyptus microcorys, auch australische Eiche genannt. Außerordentlich hartes und zähes Holz, das sich insbesondere zu Holzstöckelpflaster eignet und im Schiffs- und Brückenbau Verwendung findet.

60. Thujaholz (franz.: cèdre blanc; engl.: white cedar). Für den Handel sind insbesondere die Wurzelstöcke von Bedeutung, welche ein sehr geschätztes, braunrotes Maserholz (Thujamaser) liefern. Von mehreren Arten ist insbesondere der amerikanische Lebensbaum (Thuja occidentalis) bemerkenswert.

61. Veilchenholz (franz.: bois violette; engl.: violet wood). Edelholz von dunkelkastanienbrauner Farbe, schwarz geadert, hart und fest, durch intensiven Veilchengeruch ausgezeichnet. Es stammt von einer australischen Akazienart (Acacia homalophylla) und wird vorwiegend zu kleinen Luxusgegenständen verarbeitet.

62. Wacholderholz (franz.: genèvrier; engl.: juniper wood). Wichtigste Arten: Gemeiner Wacholder (Juniperus communis) Strauch, in Europa, Asien und Nordafrika heimisch. Beliebtes Material für Spazier- und Peitschenstöcke.

63. Weichselholz (franz.: bois de Ste. Lucie; engl.: rock cherry wood). Das

rötliche, harte und feste, wohlriechende Holz der türkischen Weichselkirsche (Prunus mahaleb) liefert die bekannten und beliebten Weichselrohre. Als Baum gezogen ist das Holz zu Kunsttischler- und Drechslerarbeiten verwendbar.

64. Zebraholz (franz.: bois zébré; engl.: zebra wood). Handelsbezeichnung für mehrere tropische, durch dunkle Querstreifung auf rötlichem oder hellbraunem Grunde ausgezeichnete Hölzer, die vorwiegend zu Kunsttischlerarbeiten Verwendung finden. Als Stammpflanzen kommen in Betracht: Omphalobium Lambertii im tropischen Amerika; Centrolobium robustum in Brasilien, dort Arariba genannt.

65. Zitronenholz (franz.: citronnier; engl.: citron wood). Holz des Zitronenbaumes (Citrus medica) und des Orangenbaumes (Citrus aurantica). Beide Hölzer sind von fast gleicher Beschaffenheit, fest, hart und zäh, von schöner hellgelber Farbe und finden hauptsächlich zu feinen Drechslerarbeiten Verwendung.

D. Farb- und Gerbhölzer.

66. Blauholz, auch Kampescheholz oder Blutholz genannt (franz. campêche; engl.: logwood). Holz des in Mittelamerika heimischen Blauholzbaumes (Haematoxylon campechianum), hart, schwer, dicht, von dunkelroter Farbe, an der Luft ins blauschwarze nachdunkelnd; es enthält einen vielseitig verwendbaren Farbstoff, das Hämatoxylin, wird vorwiegend als Farbholz verwendet, ist jedoch auch für feine Drechsler- und Kunsttischlerarbeiten brauchbar.

67. Brasilienholz, auch Brasilettholz, Pernambukholz, Fernambukholz oder Bahia-Rotholz genannt (franz.: bois de Brésil; engl.: Brazil wood). Holz mehrerer Bäume der Gattung Caesalpina, insbesondere von Caesalpina Sapan, in Hinderindien und Westindien heimisch. Das, in Südamerika heimische Pernambukholz stammt von Caesalpina echinata. Die Hölzer enthalten einen Farbstoff: Brasiliin, dessen gelbliche Lösung bei Zusatz von Alkalien eine karminrote Farbe annimmt.

68. Fisetholz, auch Fustik- und Gelbholz genannt (franz.: fustet; engl.: fustic). Das Kernholz des Perückenstrauches (Rhus cotinus), von grünlichgelber Farbe; es enthält bedeutende Mengen Gerbstoff; außerdem einen gelben Farbstoff, das Fustin. Der Strauch wächst vorwiegend in den Mittelmeerländern und in Ungarn. Sehr geschätzt ist auch das amerikanische Fisetholz (Rhus canadensis).

69. Quebrachoholz. Sammelname für mehrere Hölzer, aus denen Gerbstoffe gewonnen werden (s. d.). Wichtigste Arten: Weißes Quebrachoholz von Aspidosperma Quebracho in Argentinien; gelbes Quebrachoholz von Aspidosperma vergacci in Venezuela; rotes Quebrachoholz von Loxopterygium Lorenthii, vorwiegend in Nordargentinien heimisch. Die Hölzer sind außerordentlich hart und schwer. Der Gerbstoff wird heute in großen Mengen schon im Heimatlande gewonnen; ihrer außerordentlichen Festigkeit wegen werden sie auch zu Eisenbahnschwellen und zu Erd- und Wasserbauten verwendet.

70. Rotholz (s. a. 26) (franz.: bois rouge; engl.: redwood). Außer den unter Brasilienholz (67) genannten Hölzern wird auch das von Baphia nitida und B. pubescens, in seiner Heimat Angola und Sierra Leone „Kambier" genannte Holz als Rotholz bezeichnet. Diesem Holze wird öfter auch der Name Kamholz beigelegt. Alle Rothölzer liefern für die Färberei wichtige Farbstoffe. Einen roten Farbstoff liefert auch das Sandelholz (s. 56).

E. Augst.

Holzbeize s. Holz IV.
Holzdielen s. Steine V, A, 2.
Holzdraht s. Holz III, 2, Kr.
Holzfaser s. Textilien A, II, e, 2.
Holzgeist s. Methylalkohol
Holzkalk s. Kalziumazetat.
Holzkitte s. Kitte 10, b.
Holzkohle s. Brennstoffe 4; Desinfektionsmittel 133.
Holzöl s. Fette II, B, 3; Konstanten ebenda II, A.
Holzschliff s. Papier.
Holzseilbretter s. Steine V, A, 2.
Holzspiritus s. Methylalkohol.
Holzsubstanz s. Zellstoff.
Holzterpentinöl s. Harze C.
Holzwolle s. Holz III, 2, K, 1.
Holzzinn s. Steine I, 27.
Homogenplatten s. Steine V, N.
Honigzucker s. Zucker 2.
Hopfenfaser s. Textilien A, II, b, 8.
Hopogan s. Desinfektionsmittel 39.

Horn, Hufe, Klauen, Bein, Knochen.

1. Horn (vom lat. cornu); franz.: la corne; engl.: horn, nennt man die hohlen Stirnbeinaufsätze mehrerer Unpaarhufer (s. u.). *Chemisch* sehr verwickelt zusammengesetzt; es liegt ein physikalisches Gemenge vieler kolloider Stoffe vor, die sich größtenteils innig durchdringen (Adsorptionsverbindungen) und Merkmale einheitlicher Stoffe vortäuschen. Dieser Hauptanteil (und im weiteren Sinne wohl auch die ganze Substanz der Ware) wird Hornstoff ode Keratin genannt, er liegt in ähnlicher

Form bei allen verhornten Bildungen der Saugetiere, insbesondere auch im Fischbein (den Barten des Wales), den Hufen, Nägeln und Klauen und in den Haarbildungen vor, ferner auch im Schildpatt. Das Keratin liefert im wesentlichen die gleichen Spaltungsprodukte wie die übrigen Eiweißstoffe (z. B. Leuzin, Alanin, Valin, Glutaminsäure, Arginin, Tyrosin). Chemische Formeln können nur für diese Spaltungsprodukte angegeben werden. — Der Wassergehalt beträgt im Mittel 5 bis 10%. — Trotz der vielfachen Abweichungen ist doch meist eine beständige mittlere Zusammensetzung vorhanden:

Kohlenstoff	52 (50—53) %
Sauerstoff	22 (20—23) %
Wasserstoff	7 (6— 8) %
Stickstoff	14 (12—15) %
Schwefel	3 (2— 5) %
Phosphor	0,1 %

Der Gehalt an sonstigen Stoffen (Kalzium, Silizium, Eisen) erreicht kaum 1%.

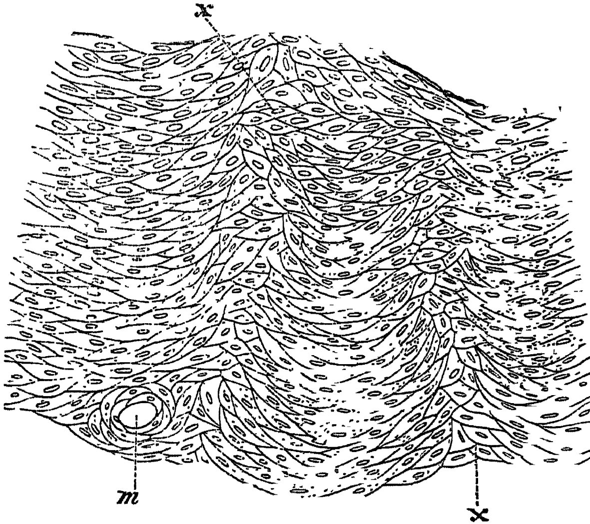


Abb. 1.

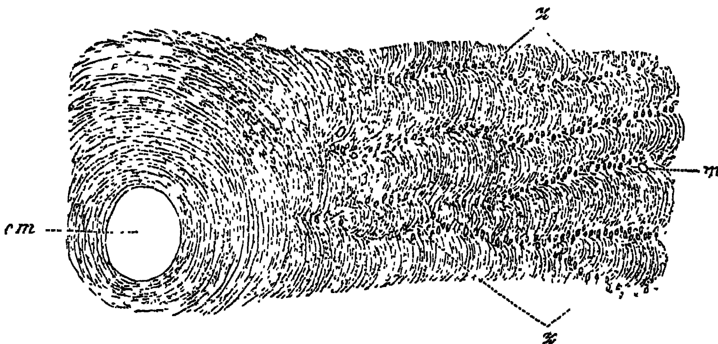


Abb. 2.

Die hochbeständige äußere Form ist durch das natürliche Wachstum bedingt. Dem freien Auge erscheint die Masse von hoher Gleichmäßigkeit, die mitunter durch deutliche Schichtung (entspr. der Jahresringbildung des Holzes) unterbrochen ist. Der Hauptteil des Hornes ist hohl, die Spitze kompakt; sie wird von einem feinen Kanal durchzogen, der 20—60 μ breit ist und eine Fortsetzung der großen Höhle des Hauptteils darstellt. — Mikroskopisch sind als Bausteine verhornte faserförmige Zellen in wellenförmiger Anordnung zu erkennen, s. Bild 1 und 2. — Die mit Gewalt erfolgte Trennung des Werkstoffs führt zu Splittern mit zackigen Bruchflächen.

Mit einer mäßigen Sprödigkeit und Elastizität ist eine hervorragende Zähigkeit und Festigkeit gegen alle Bean-

spruchungen gegeben, somit auch eine erhebliche Härte. — Horn ist nur in dünnen Schichten schwach durchscheinend. Die Färbung ist sehr einheitlich, meist längsverlaufend geflammt und bewegt sich in hellen bis dunklen, schmutziggelben bis grauschwarzen Tönen.

Chemisches Verhalten: Horn ist gegen Gase, Alkohol, Äther und die meisten Flüssigkeiten in entsprechender Verdünnung beständig, in Alkalien (Laugen) jedoch löslich. Beim Verbrennen entwickelt es den eigentümlichen Horngeruch. — Wasser, insbesondere warmes, führt zur Quellung, sodann nach Erwärmung zur Erweichung der Masse, die schließlich eine bedeutende Plastizität aufweist. Konzentrierte Essigsäure liefert eine Gallerte.

Die *Bearbeitung* beginnt mit der Erweichung großer oder Schweißung (s. u.) kleiner Stücke zur Erzielung geeigneter Arbeitsmassen. Die Formung geschieht durch Pressung der erweichten bildsamen Massen in Eisen- oder Holzformen oder durch Teilung mit schneidend wirkenden Werkzeugen. Durch Erwärmen wird der Werkstoff weich und kann in mannigfaltigster Weise umgestaltet werden. Die Arbeiten der Teilbarkeit sind: Schneiden, Drehen (einschl. aller Arbeiten unter Anwendung der Drehbank wie für die ähnlichen Arbeiten der Holzdreherei), Bohren usw. — Das Zusammenfügen geschieht durch Schweißen (auch Löten genannt), d. i. das Verbinden erweichter (erwärmter) Stücke unter Druck (ähnlich dem Verhalten des Bienenwachses). Die Stücke müssen an den zu verbindenden Flächen tadellos gereinigt (und durch Benzin entfettet) sein; sie werden zwischen metallischen Backen (Lötzangen) durch Druck zusammengepreßt und verschweißt. Weniger gut wird das Zusammenfügen durch Kitten und Leimen erreicht.

Die *Oberflächenbehandlung* erfolgt durch allmählich immer gelindere Arbeiten der Teilbarkeit, und zwar durch folgende Vorgänge:

Schleifen (Abreiben mit Schachtelhalm, mit Lindenkohle, Holzasche, gebrannten Knochen, Ziegelmehl, Bimsstein, Tripel, Hornspänen) aus freier Hand oder auf der Drehbank oder mit Schleifscheiben.

Polieren mit reiner Hartholzasche, Schlämmkreide (mit wenig Essig angefeuchtet), im „Polierpolster" verteilt, Tripel in Öl u. dgl. Knöpfe werden mit Roßhaarpinseln poliert, andere Kurzwaren auch in Poliertrommeln mit Poliermitteln und Abfällen von Leder oder Filz. Gelegentlich erfolgt das Überziehen mit Politur.

Färbungen sind möglich durch Lösungen von Farbstoffen (Teerfarbstoffen), durch Fällung niederschlagbildender Lösungen (z. B. Kaliumbichromat und Bleizucker), durch vegetabilische Farbstoffe mit Beizen (z. B. Blauholzextrakt und chromsaures Kali). Um von der störenden natürlichen Flammenzeichnung unabhängig zu sein, ist zuerst eine Weißfärbung zweckmäßig.

Das „Bleichen" ist meist ein Weißfärben. Das Mattieren erfolgt mit dem Sandstrahlgebläse.

Die *Haupterzeugnisse* des Werkstoffs sind: Knöpfe (hierfür sind Hörner und Klauen die wichtigsten Werkstoffe gegenüber Steinnuß, Knochen, Elfenbein, Zelluloid), Stock- und Schirmgriffe, Kämme (Frisier- und Zierkämme), Nadeln für Damen (neben Schildpatt), Haarnadeln, Schuhlöffel, Löffel und Gabeln zum Servieren, Löffel und Spachtel für Chemikalien und die pharmazeutische Industrie, Dosen, Wageschalen, Farbschälchen, Ringe, Zungenschaber, Zahnstocher, Spielmarken, Messerschalen, Pulverhörner, Fächer. Als Hilfsstoff dient Horn, wenn auch oft in der Ware dann erheblich zurücktretend, für Luxusartikel (auch Schildpatt), Augengläser-, Lorgnetten- und Zwickergestelle. —

Ersatzmittel: Da die normale Arbeitsverwendung der Hauptmasse nur eine mechanische ist, wohl aber durch die Schönheitswerte beeinflußt wird, so sind — abgesehen von den fast gleichwertigen Klauenknöpfen — eine ganze Reihe chemisch verschiedener Stoffe befähigt, an Stelle des Hornes zu dienen, sofern es gelingt, auch deren Äußeres hornähnlich zu machen. Viele dieser Erzeugnisse, die vorwiegend aus Zelluloid und verwandten Kunststoffen bestehen, ferner die Holzstoff- und Papiermassen u. dgl., sind als minderwertige Nachahmungen aufzufassen. Höher zu bewerten sind Kautschuk-, Kaseinmassen, ferner Steinnuß, Kokosschalen u. dgl. Aus Gründen der Wesensähnlichkeit kann Horn statt des wertvolleren Schildpatts verwendet werden, in Form entsprechender Streifen an Stelle des Fischbeins (Kunst-Fischbein).

Abfälle werden verwendet: 1. zur Erzeugung von Horntafeln. Die Hornspäne werden mit Alkalien (Kalk) zur Gallerte erweicht und nach dem Erwärmen in Formen gegossen und gepreßt. Unter neuerlicher Anwendung von Druck und Wärme lassen sich bestimmte Formen (s. Hauptverwendungsarten) erhalten. Späne können auch feucht in zylindrischen Metallformen durch starken Druck vereinigt werden; das aus den Platten durch Raspeln erhaltene Pulver wird neuerlich in besonderen Formen zu den gewünschten Gestalten gepreßt,

2. Zur Herstellung von Blutlaugensalz, Tierkohle, als Zementierpulver (s. Eisen und Stahl), Düngemittel.

Handelssorten: a) nach dem Alter der Tiere. Hörner älterer Tiere sind größer, dichter, härter und leichter bearbeitungsfähig als Hörner junger Tiere.

b) nach der Tierart:

Ochsenhörner (ungarische am größten, bis 1 m lang, am kleinsten die polnischen); die irischen sind fast bis zur Spitze hohl und in dünnen Schichten durchscheinend. Sie sind drehrund und nach oben und vorn gekrümmt, meist hell mit dunkler Spitze. In größter Menge verwendet man Hörner aus Brasilien, Rio Grande, Montevideo, Buenos Aires.

Kuhhörner sind kleiner, nicht so gleichmäßig in der Dichte;

Büffelhörner, Hörner des nordamerikanischen Bison und der indischen Rinderrassen (Siam, Bombay, Kalkutta, Afrika). Sie sind nach hinten und oben gekrümmt.

Amerikanische Bison- oder Büffelhörner: kurzstämmig, nach außen und oben gekrümmt, Spitzen einwärts gebogen.

Ziegenhörner: sichelförmig, nach rückwärts und außen gebogen, seitlich stark zusammengedrückt (sind von geringerem Werte und nur für Messerschäfte u. dgl. verwendbar).

Schafhörner, stark gekrümmt, oft in mehreren Schraubengängen, Spitze nach vorn und seitwärts, mit unregelmäßigen Querwülsten.

Gnu-, Antilopen- und Gazellenhörner (Asien, Afrika), insbesondere in Frankreich und England verwendet.

c) nach der Form: roh (in der ursprünglichen Form) und gepreßt (aufgeschnitten und in kochendem Wasser oder über Feuer erwärmt und zu Platten gepreßt), insbesondere für die Kammfabrikation.

d) nach dem Teil des Naturhornes:

α) Hornspitzen (am wertvollsten die hell geflammten, die von deutschen, englischen und brasilianischen Rassen stammen), insbesondere für feine Knöpfe, deren 12 gleiche aus einer Spitze erhalten werden sollen, für Stockgriffe und -zwingen.

β) Die Hohlung, das „Hornschrot", für Stock- und Schirmgriffe (bei Rinder-, hörnern) gewöhnlich zu Platten gepreßt.

Neben Hörnern werden auch Hufe, Klauen (s. d.) und künstliche Hornmassen herangezogen.

Handelsgebräuche: Ochsenhörner werden nach Stück gekauft (100 Stück wiegen 30 bis 95 kg). Büffel- und Schafhörner werden nach Gewicht gehandelt. Hornspitzen werden nach Größe und Dicke sortiert und sowohl nach Gewicht, als auch nach Stück gekauft (100 Stück wiegen 20—25 kg).

Die *Bezeichnung der Hornwaren* (Kämme usw.) geschieht mit Stempelpressen. Die rohen Hörner in ursprünglicher Gestalt sind selbst Abfälle oder Nebenerzeugnisse der Schlachtvieh liefernden Länder (Rußland, Frankreich, England, insbesondere Vereinigte Staaten von Nordamerika, Argentinien).

Die Weltproduktion beläuft sich schätzungsweise (nach der Fleischstatistik berechnet und im Hinblick darauf, daß 500 kg Schlachtgewicht 5 kg Hörner entsprechen) auf 2—3 Mill. kg.

Horn ist somit eine notwendigerweise in großer Masse abfallende und daher verhältnismäßig billige Ware, die eine Reihe wertvoller technischer Eigenschaften, vor allem hohe Beständigkeit mit der Möglichkeit reicher Verwendbarkeit vereint und auch mannigfaltige künstlerische Ausgestaltung zuläßt.

Literatur:

L. E. Andés, Verarbeitung des Hornes, Elfenbeins, Schildpatts, der Knochen und der Perlmutter. 2. Aufl. Wien und Leipzig 1911.

W. Lutter, Die Knopffabrikation. Wien u. Leipzig 1911.

T. F. Hanausek, Techn. Mikroskopie. Stuttgart 1901.

2. Hufe (franz.: sabots; engl.: hoofs) und **Klauen** (franz.: griffes; engl.: claws) stehen in der Zusammensetzung dem Horn nahe. Hufe sind hornige Kapseln, welche die Enden der Zehenglieder allseits umgeben, während Klauen und Krallen nur die an der Oberseite der Zehenglieder hervorwachsenden Bildungen heißen. Der gewöhnliche Sprachgebrauch beschränkt den Begriff Hufe nur auf die Bildungen einzehiger Tiere (Pferde) und faßt alle anderen genannten Hornbildungen und die entsprechenden aller sonstiger Haus- und Schlachttiere als „Klauen" zusammen. — In allen Eigenschaften stehen Hufe und Klauen den Hörnern nach, sie sind weniger fest und zäh, ungleichmäßiger im Gefüge und schlecht polierbar. Nach dem Pressen (insbesondere der Abfälle), ergeben sich brüchige Massen, die indessen für billigere Knöpfe und Kämme geeignet sind. — Der Wert der „Klauen" hängt von der Lebensweise der Tiere ab, indem z. B. Rassen aus sandigen Weideböden ihre „Klauen" besser schützen als solche aus steinigen Böden. Beim Stehen der Tiere (Kühe) im Stalle werden die Hornbildungen der Zehen durch die Jauche angegriffen und sind daher minderwertig.

3. Bein, Knochen: franz.: os; engl.: bone.

Chemisch verwickelt zusammengesetzt. Im wesentlichen eine innige Durchdringung (Adsorptionsverbindung) mehrerer kolloider Stoffe, mit sehr reichlicher Einlagerung anorganischer Salze. Die Gesamtmasse (Knochensubstanz) bildet in weitgehender Übereinstimmung die Stütze aller Wirbeltiere. Knochen von höheren Schlachttieren, wo der Stoff reichlich ausgebildet ist, werden als Werkstoffe verwendet. — Die frische Substanz des lebenden Knochens besteht aus organischen und anorganischen Anteilen:

1. dem Ossein (Kollagen); dies ist die Substanz der organischen Grundlage, des Knochenknorpels; sie macht 30—37% des Knochengerüstes aus; diese Substanz geht bei Behandlung mit heißem Wasser in Knochenleim oder Glutin über (s. Leim);

2. der Substanz der anorganischen Einlagerung, Knochenerde, 56—70% des Knochengerüstes [der höhere Gehalt kommt Knochen älterer Tiere zu, ferner solchen Knochen, an deren Leistungsfähigkeit (Festigkeit) höhere Ansprüche gestellt werden (also Knochen der Gliedmaßen)]. Die Knochen junger Tiere sind weicher und elastischer. Die Knochenerde enthält 82—84% Kalziumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, der Rest entfällt auf Magnesiumphosphat, Kalziumkarbonat, Kalziumchlorid und Kalziumfluorid. — Der Wassergehalt beträgt 5—20%. — Das Ossein, wie es den Werkstoff — Bein — bildet, hat eine ziemlich beständige mittlere Elementarzusammensetzung:

Kohlenstoff	49—51%
Stickstoff	14—18%
Wasserstoff	6— 7%
Sauerstoff	25—29%
Schwefel	0,4—0,6%

Die äußere Form ist sehr beständig, durch das natürliche Wachstum und die Bedeutung der Masse im Tierkörper bestimmt. Mit freiem Auge können an den Schnittflächen der Knochen folgende Arten der Ausbildung und der Dichte der Knochensubstanz festgestellt werden:

a) Rindensubstanz, insbesondere an allen Außenteilen und an den Mittelstücken aller Röhrenknochen;

b) Schwammige (spongiöse) Substanz, aus netzförmig verbundenen Bälkchen bestehend (Zwischenräume mit Mark erfüllt), im Innern dicker Knochenteile. — Der schwammige Anteil dieser Knochensubstanz und der Hohlraum der Röhrenknochen ist von fettreichem Mark erfüllt. — Die frischen Knochen sind größtenteils mit einer seidenglänzenden Haut, der Beinhaut (dem Periost) umgeben.

Mikroskopisch sind die einzelnen Knochenkörperchen, die die Knochensubstanz gebildet haben, in konzentrischen, zylindrischen Lagen angeordnet zu sehen. Feine Röhrchen h (von Kapillargefäßen durchzogen) sind die Haversschen Kanäle, sie bilden den ganzen Werkstoff durchziehende verzweigte Systeme. Um sie herum sind die Lagen der Knochensubstanz ausgebildet, sowie deren Bildungszellen, die „Knochenkörperchen" (s. Bild 1 und 2). Bild 1: Querschnitt, Bild 2: Längsschnitt.

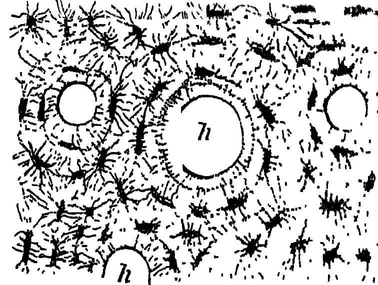


Abb. 1.



Abb. 2.

Die mit Gewalt erfolgte Trennung führt zu kantig begrenzten Splittern, die um so kleiner und zackiger sind, je dichter und spröder (trockener) die Knochensubstanz war. — Mit erheblicher Sprödigkeit und genügender Elastizität ist eine bedeutende Zähigkeit und Festigkeit gegen alle Beanspruchungen und eine hinlängliche Härte verknüpft. Die Eigenschaften sind jedoch wegen der verschiedenen Ausbildung der Substanz nicht so gleichmäßig wie beim Elfenbein. D = (etwa) 1,5, H = (ungefähr) 2. Bein ist undurchsichtig; die Farbe

ist gleichmäßig hellgelblich. Durch Bleichung ist fast völlige Weiße erreichbar, doch ist Nachdunkeln nicht zu vermeiden.

Chemisches Verhalten: Bein ist gegen Gase und neutrale Flüssigkeiten beständig, durch Säuren werden jedoch die Mineralsalze herausgelöst, wodurch die Masse völlig weich wird (Knochenknorpel). — Die Quellbarkeit ist gering. Die verschiedenen leicht löslichen Bestandteile der Knochen (s. Handelssorten) verlangen eine weitgehende Konservierung. Sie geschieht entweder durch Trocknen oder mit chemischen Mitteln (Karbolsäure).

Die *mechanische* Bearbeitung beruht fast ausschließlich auf der Teilbarkeit mit schneidend wirkenden Werkzeugen. Selten werden die Knochen auf Grund der Bildsamkeit geformt, was nach entsprechender Behandlung mit Säure möglich ist. Als Vorbereitung muß ein möglichst vollkommenes Entfetten vorgenommen werden, was durch mehrmaliges Auskochen in Wasser oder Ausziehen mit Benzin geschieht. — Als Vorbereitung der chemischen Verarbeitung wird eine Zerkleinerung in den verschiedenen Schlag-, Brechwerken und Mühlen ausgeführt. Zusammenfügung kleiner Stücke ist nur unvollkommen möglich, die betreffenden Kitte sind Mischungen von Schellack mit venezianischem Terpentin, zähe Kautschuklösungen oder Leimlösungen.

Das Bleichen läßt sich am besten an frischen, möglichst rasch entfetteten Knochen ausführen; es stehen im Gebrauch: 1. Sonnenbleiche (unter Besprengung mit Wasser); 2. Chlorbleiche; 3. Wasserstoffsuperoxyd (in ammoniakalischer Lösung), insbesondere für feinere Artikel; 4. andere Chemikalien (z. B. Chlorkalium mit Salzsäure und Alaun) unter Kochen.

Weißfärben geschieht durch Kochen in einer Zinkhydrat-Ammoniaklösung (mit etwas Kupfervitriolzusatz).

Das Färben geschieht nach den bei „Horn" angegebenen Grundsätzen.

Haupterzeugnisse und -verwendungsgebiete: 1. Knochen mit überwiegender Rindensubstanz werden in der Drechslerei, Schnitzerei und Knopffabrikation verwendet für Knöpfe (Kleider-, Hemd- und Manschettenknöpfe), Klaviaturenbeläge, Stock- und Schirmgriffe, Schach- und andere Figuren, Kämme, Messerschalen, Griffe, Schmuckwaren, Broschen, Nadeln, Ohrgehänge.

Als *Ersatzmittel* kommen Kunstmassen aller Art in Betracht, insbesondere Zelluloid. Das Bein selbst wird als Ersatzmittel für das teurere und wertvollere (gleichmäßigere und beständigere) Elfenbein verwendet, sowie für Hirschhorn (d. i. die Geweihsubstanz des Hirsches).

Abfälle: Dreh- und Feilspäne werden mit Bindemitteln gemischt und zu Platten gepreßt. — Knochenpulver mit Eieralbumin gepreßt liefert widerstandsfähige, harte Platten, die sich wie Knochen bearbeiten lassen. — Futterzwecke. — Düngemittel.

Handelssorten der Knochen.

a) nach der Abstammung am Skelett des Tieres:

1. lange, Röhrenknochen (deren Gelenkköpfe sind abgesägt), die Knochen sind häufig gekocht und gebleicht. In dieser Form erscheint die Hauptmenge des „Beines" im Handel. Mittelstück fast ausschließlich kompakte Rindensubstanz mit Markhöhle. Enden größtenteils schwammige Substanz;

2. breite (glatte), aus zwei kompakten Rindenplatten mit Zwischenlage von spongiöser Substanz;

3. kurze (dicke) aus schwammiger Substanz, mit dünnem Überzug kompakter Rindensubstanz.

b) nach der Tierart:

Rinder-, Pferde-, Hirschknochen usw.

c) nach dem Zustand der Erhaltung:

1. Frische, rohe Knochen, auch Fettknochen (aus Schlächtereien), enthalten alle natürlichen Bestandteile. Am wertvollsten sind die großen Röhrenknochen des Rindes.

2. Frische Küchenknochen. Abfälle der Küche, sie haben (beim Kochen) den Fettgehalt vollkommen, die leimgebende Substanz teilweise verloren.

3. Kehrichtknochen, aus dem Kehricht ausgesondert. Sie haben die meisten löslichen Stoffe durch Fäulnis verloren, sind daher nicht mehr zur Leimgewinnung, sondern nur zur Fabrikation von Knochenmehl, Spodium und Knochenasche zu verwenden.

4. Aasknochen. Die Skelette verendeter Tiere (hauptsächlich Haustiere), die vornehmlich von den Wasenmeistern geliefert werden. Wegen der weitgehenden Zerstörung der vorhandenen Stoffe (beim Lagern in der Erde) kommen sie nur für die Erzeugung von Knochenasche und Phosphor in Frage. Ähnlich verwendet werden die noch weitgehender veränderten, fast nur aus Knochenerde bestehenden fossilen Knochen.

Demnach erscheinen die Knochen in mechanischer und chemischer Hinsicht als wertvolle Werkstoffe; sie sind stets Abfälle, die sich namentlich aus Schlächtereibetrieben dauernd in großen Mengen ergeben. Die leichte Zersetzlichkeit macht jedoch die rasche chemische Verarbeitung in der Nähe der Gewinnungsstätten rätlich.

Literatur:

W. Friedberg, Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege. Wien, Pest, Leipzig (A. Hartleben) 1901.
T. F. Hanausek, Techn. Mikroskopie, Stuttgart 1901.

V. Pöschl.

Hornbaum s. Holz VII, 33.
Hornblende s. Steine II, B, 17.
Hornblendeschiefer s. Steine II, J, 27.
Hornkitte s. Kitte 10, b.
Hornsilber s. Silberchlorid.
Höxter-Eichwald-Extrakalk s. Steine V, A, 7.
Hoyles Metall s. Legierungen V, B, 2.
Hufe s. Horn.
Hühneralbumin, -eiweiß s. Eiweiß 1.
Huntsmannstahl s. Eisen V, 2, Verwendung.
Huppererde s. Steine V, A, 3, a.
Hüttenrauch s. Arsenige Säure.
Hycolin s. Desinfektionsmittel 101.
Hydraulische Kalke s. Steine V, A, 5, I.
Hydrazone s. Aldehyde.
Hydrochinon s. Dioxybenzole 2; Photogr. Materialien C, 13.
Hydrogen s. Wasserstoff.
Hydrolith s. u. Wasserstoff.
Hydronfarbstoffe s. u. Farbstoffe III.
Hydroperoxyd s. Wasserstoffsuperoxyd.
Hydrosulfit s. Natriumhydrosulfit.
Hydrozellulose s. Zellstoff.
Hygienol s. Desinfektionsmittel 100.
Hymenaea s. Harze A, 9, d.
Hypo s. Natriumhyposulfit.
Hyraldit s. Natriumhydrosulfit.
Hyrgol s. Quecksilber.

I

Ichthyol s. Desinfektionsmittel 132.
Ida s. Steine V, A, 3.
Igasanstriche s. Steine V, M.
Ilium s. Legierungen II, a.
Illipeöl s. Fette II, A.
Ilmenit s. Steine II, B, 22.
Imprägnieröle s. Steinkohlenteer 22, d.
Indanthrenfarbstoffe s. u. Farbstoffe III.
Indigo s. Farbstoffe I, 38; III.
Indigolith s. Steine I, 24.
Indol s. Steinkohlenteer 20.
Inertol s. Steine V, K.
Infusorienerde s. Steine II, J, 5.
Infusoritkorkplatten s. Steine III, 12.
Inkrustatsteine s. Steine III, 8, C.
Insektenwachs, chines., Konstanten s. Fette II, A.
Intarsien s. Holz IV.
Invarstahl s. Eisen V, 4, Verwendung.
Invertzucker s. Zucker 2.
Ionium s. Radioaktive Stoffe.
Iridium s. Platinmetalle.
Irishgum s. Stärke 2.
Ischyrotasteine s. Steine III, 8, B.
Isoamylalkohol s. Amylalkohol.
Isoborneol s. Kampfer.
Isobutylkarbinol s. Amylalkohol.
Isochinolin s. Steinkohlenteer 19.
Isoseife s. Fette II, F.
Issolin s. Plastische Massen 10a.
Italienische Erde s. Farbstoffe I, 68.
Italienischrot s. Farbstoffe I, 68.
Izal s. Desinfektionsmittel 102.

J

Jade s. Steine I, 17.
Jadeit s. Steine I, 11, II, B, 18, l.
Jagdpulver s. Sprengstoffe V, 1; V, 4, b.
Jakaranda s. Holz VII, 53.
Japanlack s. Firnisse 5.
Japanleim s. Leim.
Japanmessing s. Legierungen I, b, 2.
Japantalg s. Wachse 3.
Japanwachs s. ebenda; Konstanten ebenda II, A.
Jasmingrün s. Farbstoffe I, 51.
Jaspis s. Steine I, 12.
Jet s. Steine I, 9.
Jeys fluid s. Desinfektionsmittel 102.

Jod, frz.: jode; engl.: jodine. Chemisches Element, Zeichen: J. Atomgewicht 126,85. Sublimiertes Jod bildet große rhombische metallglänzende Tafeln von violettschwar-

zer Farbe, gefälltes Jod stellt ein grauschwarzes Pulver dar. Spez. Gew. bei 15° 4,96; es schmilzt bei 114° unter Bildung einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die bei 184,3° siedet. Der Dampf des Jods ist dunkelviolett. Verdampfungswärme für 1 kg Jod: 23,95 kcal; für 1 g Mol.: 6,1 kcal. Geruch ist eigentümlich unangenehm. Färbt die Haut rotbraun und wirkt ätzend. In Wasser ist Jod sehr wenig löslich (1 : 3600), leicht löst es sich in Alkohol (Tinctura Jodi), Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, wässriger Kaliumjodidlösung, Benzol, Jodwasserstoffsäure. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt prachtvoll violette, die in Chloroform eine rote Farbe.

Volumgewichte der Lösungen von Jod in wässriger Kaliumjodidlösung bei 7,9° C (Dossios u. Weith):

Vol.-Gew.	KJ in Proz.	J in Proz.
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2293	12,643	12,060

100 T. Glyzerin lösen bei 15,5° 1,9 T. Jod.

Jod bildet in der Wärme mit Metallen Salze, die Jodide, mit Wasserstoff Jodwasserstoff. Stärkekleister wird durch freies Jod dunkelblau gefärbt.

Das gewöhnliche Handelsjod bildet graphitartige Brocken, das sublimierte glänzende Blättchen. Gewöhnl. Verunreinigungen: Chlorjod, Jodzyan, Feuchtigkeit.

Verwendungen: In der Farbstoffindustrie zur Herstellung von Eosinfarbstoffen; von Jodoform durch Erwärmen von Jod mit Alkali oder Alkalikarbonat und Alkohol; von Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff; von Kaliumjodid; von Methyljodid z. B. aus 4 T. Methylalkohol, 1 T. amorphem Phosphor und 10 T. Jod bei guter Kühlung; in der Arzneikunst in Lösungen als Ätzmittel und zur Einwirkung auf Drüsenorgane; mit Alkohol als Jodalkohol als Desinfektionsmittel (s. d. 15); zur Herstellung von „Dermagummit"; einer sterilisierten 0,2 % Jod enthaltenden Kautschuklösung, die als Ersatz für Gummihandschuhe in der Chirurgie dient; in der Photographie; als Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoff. In der analytischen Chemie dient Jod zur Herstellung von Maßflüssigkeiten, z. B. besteht n/10 Jodlösung aus einer Auflösung von 12,7 g chem. reinen Jods in 1 l wässriger Kaliumjodidlösung (1 : 10); 1 ccm dieser Lösung enthält 0,0127 g Jod und entspricht

0,0158 g	$Na_2S_2O_3$	0,0032 g	SO_2
0,0035 g	Cl	0,00495 g	As_2O_3
0,0080 g	Br	0,00575 g	As_2O_5
0,00745 g	KCl	0,00730 g	Sb_2O_3
0,0119 g	KBr	0,00435 g	MnO_2.
0,0017 g	H_2S		

Die quantitative Bestimmung des Jods kann durch Titration mit Natriumthiosulfat oder arseniger Säure als Maßflüssigkeit erfolgen.

Produktion der südamerikanischen Salpeterwerke:

1879	77,35 t	1904	458,21 t
1881	200,06 t	1905	564,20 t
1890	419,74 t	1906	351,20 t
1900	306,13 t		

Ausfuhr Chiles:

1900: 6655 span. Ztr. (Quintals) zu 46 kg
1904: 9961 „ „

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Jod nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	377	12 821	27	842
1906	297	5 341	46	924
1907	147	2 651	44	886
1908	194	3 496	51	1014
1909	369	6 647	59	1184
1910	363	6 527	70	1394
1911	303	5 452	73	1427
1912	260	5 204	79	1603
1913[1])	258	5 927	92	2211

[1]) Von Chile 210,3 t, von Großbritannien 22,1 t, von Norwegen 12,9 t; nach Rußland 37,9 t, Italien 22,5 t, Frankreich 7,5 t.

Preise: Jod
resubl. DAB5, 100 g M. 3,60, 1 kg M. 32,00
käufl. . . . „ „ „ 3,30, 1 „ „ 29,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Billwärder, vorm. Hell u. Sthamer AG., Hamburg; Julius Großmann, Hamburg; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer AG., Grünau bei Berlin; E. Merck, Darmstadt; Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf, Stettin; J.D.Riedel AG., Berlin-Britz, Riedelstraße; Saccharinfabrik AG. vorm. Fahlberg, List u. Co., Magdeburg-Südost; Vereinigte Chinin-

fabriken Zimmer u. Co., GmbH., Frankfurt a. M.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 1, 2.

Ed. Schenk.

Jodinrot s. Farbstoffe I, 73.
Jodkalium s. Kaliumjodid.
Jodoform s. Desinfektionsmittel 80.

Jodwasserstoff, Jodwasserstoffsäure; lat.: acidum hydrojodicum; frz.: acide jodhydrique; engl. hydriodic acid. Chem. Zus.: HJ. Mol.-Gew. 127,86. In wasserfreiem Zustande bildet er ein farbloses, stark saures Gas von erstickendem Geruch, das an feuchter Luft starke Nebel bildet. Spez. Gew. 4,376. Bei 0° und 4 atm Druck wird er zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei —55° erstarrt und bei —36,7° C siedet. Bildungswärme: H + J = HJ (gasf.) —800 cal; H + J = HJ (gelöst) + 18600 cal. Relativer Brechungsexponent 3,10; absoluter Brechungsexponent 1,000907. — Wasser absorbiert reichliche Mengen Jodwasserstoffgas. 1 l Wasser löst bei 10° C ungefähr 450 l Gas.

Volumgewichte der Lösungen von Jodwasserstoffsäure in Wasser bei 13° C (Topsoë; Gerlach):

Proz. HJ	Vol.-Gew.	Proz. HJ	Vol.-Gew.
1	1,008	30	1,271
2	1,015	31	1,283
3	1,022	32	1,295
4	1,029	33	1,307
5	1,037	34	1,320
6	1,045	35	1,333
7	1,053	36	1,346
8	1,061	37	1,359
9	1,069	38	1,372
10	1,077	39	1,386
11	1,085	40	1,400
12	1,093	41	1,414
13	1,102	42	1,429
14	1,110	43	1,444
15	1,118	44	1,459
16	1,127	45	1,475
17	1,137	46	1,491
18	1,146	47	1,508
19	1,155	48	1,525
20	1,165	49	1,543
21	1,175	50	1,561
22	1,185	51	1,579
23	1,195	52	1,597
24	1,205	53	1,615
25	1,216	54	1,634
26	1,227	55	1,654
27	1,238	56	1,674
28	1,249	57	1,694
29	1,260	58	1,713

Die bei 0° gesättigte Lösung hat das spez. Gew. 1,99 und raucht an der Luft sehr stark. Erhitzt man die konz. wässrige Lösung, so entweicht anfänglich Jodwasserstoffgas und dann destilliert bei 127° konstant eine Säure vom spez. Gew. 1,70 mit 57% HJ von der Zusammensetzung $HJ + 5H_2O$ über. Jodwasserstoff ist sowohl als Gas wie in wässriger Lösung eine ziemlich unbeständige Verbindung und zersetzt sich, besonders beim Erwärmen, in Jod und Wasserstoff. Nähert man Jodwasserstoffgas einer Flamme, so findet Abscheidung von Joddämpfen statt. Rauchende Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd werden unter Jodabscheidung reduziert. Durch den Luftsauerstoff oder durch Einwirkung des Lichtes wird Jodwasserstoff allmählich zersetzt, wobei die anfänglich geringen Mengen Jod die Flüssigkeit braun färben; später findet die Jodabscheidung unter Bildung von schönen Kristallen statt. Met. Silber und Quecksilber bilden mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur Jodide. Aus ihnen scheiden Chlor und Brom wieder Jod ab.

Verwendungen: Jodwasserstoff wird bes. in der organischen Chemie als Reduktionsmittel, zur Ausführung von Synthesen sowie zur Herstellung von Jodiden verwendet. Zum Schutze gegen Zersetzung durch Licht bewahrt man die Säure in braunen Flaschen auf.

Preise: Jodwasserstoffsäure

	100 g M.	1 kg M.
spez. Gew. 1,500 = 49° Bé	3,00	27,00
„ „ 1,700 = 60° Bé	4,30	39,00
„ „ 1,99	5,30	48,00

Bezugsquellen: C. A. F. Kahlbaum, GmbH., Adlershof bei Berlin; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; Dr. Heinr. König u. Co., GmbH., Leipzig-Plagwitz; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 1, 2.
Über Anwendungen in der org. Chemie: Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. org.-chem. Laboratorien. Spez. Teil, Leipzig 1917, S. 1178ff.

Ed. Schenk.

Jodzinnober s. Farbstoffe I, 73.
Johnsoneisen s. Steine V, C.
Juchten s. Leder 9.
Judengeschirr s. Tonwaren unter Töpfergeschirr.
Jungfernöl s. Fette II, B, 8.
Jute s. Textilien A, II, b, 3; B, III, 6; C, II, 6.
Juvelith s. Plastische Massen 8; Harze A, 10, I, c.
Juwelierborax s. Natriumborat.

K

Kaadenergrün s. Farbstoffe I, 36.
Kacheln s. Tonwaren.
Kadaverfett s. Fette II, D.

Kadmium, franz.: u. engl.: cadmium. Element, Metall, Zeichen Cd. Atomgewicht: 112,4.

Das technische Kadmium hat einen Reingehalt von 99,5% bis 99,8%, der letztere Reinheitsgrad ist der des reinsten schlesischen Kadmiums. Verunreinigt ist das Metall hauptsächlich durch Zink, ferner durch Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Nickel und Tantal.

Die *Kristallform* ist dihexagonal bipyramidal, die Bruchstruktur kristallin und etwas hakig. Durch Walzen soll im Gegensatz zum Verhalten des Zinks die kristalline Struktur nicht verschwinden.

Schmelzpunkt 321,7°. Bei etwa 80° wird das Metall brüchig, bei 205° ist es vollständig spröde. Der Siedepunkt liegt bei 785°, die Verdampfung beginnt aber bereits bei 430°, im Vakuum sublimiert Kadmium schon unterhalb 200°. Der Dampf ist orangegelb gefärbt und verursacht beim Einatmen Übelkeit.

Dichte: Kalt gereckt 8,638, geglüht 8,643 nach Kahlbaum und Sturm, im flüssigen Zustande 8,60. Die Dampfdichte ist bei 1000° 3,94.

Der lineare *Wärmeausdehnungskoeffizient* ist 0,0000306. Die *Wärmeleitfähigkeit* beträgt — die des Silbers = 100 gesetzt — 57,7. Die spez. Wärme ist: von —186 bis —79: 0,0498, von —79 bis +18: 0,0637.

Die *Schmelzwärme* beträgt 13,66 cal, die Verdampfungswärme 28 cal. An der Luft erhitzt verbrennt Kadmium mit starker roter Flamme zu Kadmiumoxyd, teilweise auch zu Kadmiumsuperoxyd. Die Verbrennungswärme ist etwa 275 cal.

Mechanische Eigenschaften: Der Elastizitätsmodul des Kadmiums ist 5000 bis 7000. Das Metall ist sehr weich, mit dem Messer schneidbar, aber härter als Zinn. Die untere Elastizitätsgrenze ist nach Tammann 0,28, die obere 1,09 kg/qmm, die Zerreißfestigkeit beträgt rund 5 kg/qmm. Recht groß ist seine Biegsamkeit. Ein höherer Zinkgehalt macht es spröde.

In der galvanischen Spannungsreihe steht Kadmium zwischen Zink und Eisen und zwar ist es edler als Zink, jedoch weniger edel als Eisen, so daß es in Berührung mit Eisen dies vor Korrosion schützt (wie Zink).

Chemisches Verhalten: Trockene Luft greift das Kadmium nicht an, dagegen verliert es in feuchter allmählich seinen Glanz und wird matt. Wasser und wäßrige Lösungen wirken auf Kadmium im allgemeinen nicht sehr stark ein, insbesondere wird Wasserdampf auch bei höheren Temperaturen durch Kadmium nicht zersetzt. In den meisten Säuren ist Kadmium löslich, Salpetersäure greift es sehr stark an, langsamer dagegen wird es von Salzsäure und Schwefelsäure gelöst.

Kadmium wird in Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure sehr leicht passiv. In Alkalien ist es — im Gegensatz zum Zink — nicht löslich. Trocknes Chlor greift das Metall nicht an.

Kadmium hat starken Glanz, die Farbe ist weiß und liegt etwa zwischen der des Zinns und des Zinks.

Die elektrische Leitfähigkeit des Kadmiums ist 0,237 von der des Silbers, also noch etwas geringer als die des Zinks.

Physiologisches: Die Wirkung des Kadmiums auf den Organismus ist ähnlich wie die des Quecksilbers, wenn auch nicht so stark; es ist also giftig und wirkt lähmend insbesondere auf das Zentralnervensystem.

Bearbeitbarkeit: Kadmium ist gut walzbar, auch zu dünnen Folien und läßt sich im gewalzten Zustande zu Draht ausziehen. Bei 290° ist es durch leichten Druck schweißbar.

Verwendung: Das Kadmiummetall als solches hat technisch keine große Bedeutung gewonnen. Es wird, ähnlich wie Wismut, verwandt zur Herstellung von Normalelementen. Das Normalelement von Weston (Kadmium in Kadmium-Sulfatlösung) gibt eine sehr konstante Spannung von 1,019 Volt, die insbesondere von Temperaturschwankungen sehr unabhängig ist.

Während des Krieges hat das Kadmium eine gewisse Bedeutung gewonnen als Überzug für Eisen wegen seiner rostschützenden Wirkung und zugleich schönen Farbe. Es wird entweder durch Plattierung oder galvanisch aufgebracht.

Größer ist die Bedeutung des Kadmiummetalls als Bestandteil von Legierungen geworden, da es mit mehreren anderen Metallen sehr niedrig schmelzende Eutektika bildet (s. Legierungen, Lote, leicht schmelzbare Legierungen).

Die *Hauptproduktionsstätten* sind Oberschlesien, die Vereinigten Staaten, ferner England und Belgien.

Kadmium ist ein Nebenprodukt der Zinkherstellung, da die Zinkerze, insbesondere die oberschlesischen fast immer Kadmium enthalten. Bei der Destillation sublimiert es früher als Zink, teilweise geht es als Oxyd über, dies wird reduziert und dann das Kadmium durch erneutes Destillieren vom Zink getrennt.

Die *Produktionsmengen* und die Preise während der letzten Friedensjahre gehen aus der nachstehenden Tabelle — nach den Statistiken des oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins — hervor.

Jahr	Produktion in kg	Preis in M. für 1 kg
1900	13533	6,43
1902	12825	4,80
1904	24745	5,44
1906	27561	6,60
1908	32795	6,21
1910	41057	4,02
1912	42757	5,60

Die Produktion in den Vereinigten Staaten hat die oberschlesischen Ziffern überholt.

Literatur:

Jensch, Das Kadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und seine Verwendung. Stuttgart 1908.

Ingalls, The Metallurgy of Zinc and Cadmium, London 1903.

E. H. Schulz.

Kadmiumgelb s. Farbstoffe I, 40; s. a. Kadmiumsulfid.

Kadmiumlegierungen s. Legierungen.

Kadmiumlot s. Legierungen V, B, 1.

Kadmiumnitrat, salpetersaures Kadmium; frz.: nitrate de cadmium; engl.: nitrate of cadmium. Chem. Zus.: $Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$. Mol.-Gew. 308,6. CdO: 41,61 %, N_2O_5: 35,03 %, H_2O: 23,36 %. Säulige oder nadelige Kristalle vom spez. Gew. 2,455, die an der Luft zerfließlich sind. Die Kristalle schmelzen bei 100° in ihrem Kristallwasser. Die Schmelze siedet bei 132°. Beim Glühen des entwässerten Salzes findet Zersetzung in Kadmiumoxyd, Stickoxyd und Sauerstoff statt. Kadmiumnitrat ist in Wasser und Alkohol löslich.

Volumgewichte der Lösungen in Wasser von 17,5° (Franz):

Proz.	Vol.-Gew. $Cd(NO_3)_2$	Proz.	Vol.-Gew. $Cd(NO_3)_2$
5	1,0528	30	1,3566
10	1,0978	35	1,4372
15	1,1516	40	1,5372
20	1,2134	45	—
25	1,2842	50	1,7608

Minimum der Zersetzungsspannung der wässrigen Lösung: 1,98 Volt.

Kadmiumnitrat findet kaum technische Anwendung. Der Gehalt der Lösung kann bestimmt werden durch Sättigung der nicht zu stark sauren Lösung bei 50° mit Schwefelwasserstoff. Man bringt das ausgeschiedene Kadmiumsulfid auf ein gewogenes Filter, trocknet bei 115° und wägt. Ausgeschiedener Schwefel kann nach Verdrängung der Feuchtigkeit des Niederschlages durch Alkohol mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

Preis: Kadmiumnitrat . . 1 kg M. 10,75

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N, Müllerstr. 170/171; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze vor Hannover; Dr. Heinr. König u. Co., GmbH., Leipzig-Plagwitz; Königswarter u. Ebell, Hannover-Linden; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.

Ed. Schenk.

Kadmiumorange s. Kadmiumsulfid.

Kadmiumrot s. Farbstoffe I, 100.

Kadmiumsulfat, schwefelsaures Kadmium; lat.: cadmium sulfuricum; frz.: sulfate de cadmium; engl.: sulphate of cadmium. Chem. Zus.: $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ und $CdSO_4 . 4H_2O$. Mol.-Gew. für $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$: 256,0, CdO: 50,05 %, SO_3: 31,24 %, H_2O: 18,71 %.

Bildet große durchsichtige monokline Kristalle, die an der Luft verwittern. Spez. Gew. 3,05. Die Kristalle verlieren bei schwachem Glühen alles Kristallwasser. Das wasserfreie Salz wird durch Wasserstoff bei Rotglühhitze zu Kadmiumsulfid reduziert.

Kadmiumsulfat ist in Wasser löslich. 1 T. Wasser löst bei 23° C 0,59 T. wasserfreies Salz; Siedepunkt dieser Lösung: 102° C. Das Minimum der Zersetzungsspannung beträgt 2,03 Volt.

Die wässrige Lösung von Kadmiumsulfat besitzt antiseptische Eigenschaften, ihr Geschmack ist widrig metallisch und verursacht Erbrechen. Wirkt auf das Zentralnervensystem lähmend ein.

Der Kadmiumgehalt kann wie bei Kadmiumnitrat bestimmt werden.

Verwendung: Zur Herstellung von Kadmiumgelb, Kadmiumorange.

Preise: Kadmiumsulfat

techn.	1 kg M.	7,00
gereinigt	1 „ „	8,50
chem. rein	1 „ „	10,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N, Müllerstr. 170/171; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; E. Merck, Darmstadt; Reimbold u. Strick, GmbH., Köln a. Rh., Gereonshaus; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 4, 1.

Ed. Schenk.

Kadmiumsulfid, Schwefelkadmium, (Kadmiumgelb, -orange) s. d.; lat.: cadmium sulfuratum; frz.: sulfure de cadmium; engl.: sulphide of cadmium. Chem. Zus.: CdS. Mol.-Gew. 144,5. Cd: 77,79%, S: 22,21%. Pommeranzengelbes bis rotes Pulver vom spez. Gew. 4,5—4,7, das beim Erhitzen braun, dann karminrot wird. Bildungswärme (Cd,S) = + 33950 cal. Beim Glühen an der Luft bildet es Kadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure ist Kadmiumsulfid wenig löslich, leicht löst es sich in konz. Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure, auch heiße verdünnte Schwefelsäure löst es auf. In Ammoniak ist Kadmiumsulfid unlöslich, ebenso in Ammoniumsulfid. In frisch gefälltem Zustande ist es in letzterem jedoch merklich löslich. Bromsalzsäure oxydiert zu Kadmiumsulfat.

Verwendung: Kadmiumsulfid dient in seinen verschiedenen Nuancen von hellgelb bis hochorange als sehr geschätzte Malerfarbe (s. Kadmiumgelb). In der Feuerwerkerei dient es zur Herstellung von Sätzen für Flammen und Leuchtkugeln: ein Gemenge aus 4 T. Kadmiumsulfid, 20 T. Salpeter, 5 T. Schwefel, 1 T. Kohle gibt schöne weiße Flammen mit prachtvoll blauem Rande (Uhden, Dingl. Journ. 163, 397). Zum Gelbfärben von Glas.

Preise: Kadmiumgelb

in verschied. Nuancen .	1 kg M. 10,00
hochorange	1 „ „ 10,50

Bezugsquellen: Kadmiumsulfid: Chemische Werke Schuster u. Wilhelmy AG., Reichenbach (O.-L.); E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; E. Merck, Darmstadt; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 4, 1.

Über rotes Schwefelkadmium: Buchner, Chem. Ztg. **11,** 1087, 1107; Chem.-Ztg. **15,** 329.

Ed. Schenk.

Kahlsche Matten s. Steine V, L, f.
Kaisergelb s. Farbstoffe I, 20.
Kaisergrün s. Farbstoffe I, 51.
Kaiserrot s. Farbstoffe I, 29.
Kajalithsteine s. Steine III, 10, a.
Kälberhaare s. Textilien A, III, a, 7.
Kalbshaare s. ebenda.
Kalialaun s. Kaliumaluminiumsulfat
Kaliaturholz s. Holz VII, 56.
Kalichlora s. Desinfektionsmittel 46.
Kalifeldspat s. Steine II, B, 6.
Kalifornische Brühe s. Desinfektionsmittel 22.
Kaliglimmer s. Steine II, B, 11.
Kalisalpeter s. Kaliumnitrat.

Kalium: franz. u. engl. potassium. Chemisches Element, Alkalimetall; Zeichen: K.

Atomgewicht 39,10[1]. Kalium ist in Dampfform einatomig, hat also auch das Molekulargewicht 39,10[2]. In den Verbindungen ist Kalium meist einwertig.

Formarten: Bei Zimmertemperatur ist Kalium fest, leicht schneidbar. Der Bruch zeigt glänzende Kristallflächen. Bei der Sublimation kristallisiert es in Würfeln, mit Würfelzeichnung auf den Schnittflächen[3]. Unter Leuchtgas geschmolzen kristallisiert es beim Erstarren in stumpfen Oktaedern des tetragonalen Systems[4].

Kolloides Kalium kann durch Zerstäuben im elektrischen Funken unter organischen Flüssigkeiten, wie Äthyläther, Pentan, Ligroin hergestellt werden[5]. Es hat blaue bis blaugrüne Farbe[6].

Konsistenzzustände: Das Metall ist bei 0° brüchig, bei 19° wachsweich[7].

Schmelzpunkt 62,5°[8]. Erstarrungspunkt 60°[9]. Der Schmelzpunkt ist abhängig vom Druck. Er nimmt um 0,0146° zu bei einer Druckzunahme von 1 kg/qcm[10].

Siedepunkt 757,5° bei 760 mm Druck[11], im Vakuum 365°[12]. Ebullioskopische Konstante für eine Lösung von Kalium in Quecksilber s. [13].

Dichte bei gewöhnlicher Temperatur 0,86[14], bei 0° 0,8642[15]. Das Metall schwimmt also auf Wasser. Dichte beim Schmelzpunkt fest 0,8514, flüssig 0,8298[15].

Spezifisches Volumen bei 0° 1,1570 ccm/g, geschmolzen 1,2051 ccm/g[16].

Volumzunahme beim Schmelzen 2,42%[17].

Dampfdichte ist schwer bestimmbar, da die Gefäße angegriffen werden. Die gefundenen Werte schwanken zwischen 37,5 und 45 bezogen auf Wasserstoff = 1[18]. Der Dampf ist also einatomig, was durch kryoskopische Beobachtungen in Quecksilberlösung bestätigt wird[19].

Atomvolumen 45,38[20].

Wärmeausdehnung: Linearer Ausdehnungskoeffizient (Längenzunahme der Länge

einheit für 1° Temperaturzunahme) zwischen 0 und 50° 0,000083; kubischer Ausdehnungskoeffizient in diesem Temperaturgebiet 0,0002498, des geschmolzenen Metalls zwischen 70 und 110° 0,0002991[21]).

Wärmeleitung: Kalium leitet die Wärme sehr gut.

Dampfspannung des flüssigen Metalls ist noch unsicher. Bei 264° etwa 0,1 mm, bei 340° 1,35 mm, bei 362° 2,22 mm, bei 380° 3,04 mm, bei 400° 4,61 mm[22]). Formel für die Dampfspannung: $\log^{10} p = -6000/T - 0{,}40 \log T - 0{,}0008\ T + 10{,}73$[23]). T = absolute Temperatur.

Spezifische Wärme von —191° bis —80° 0,1568, von —78° bis 0° 0,1666 cal/g-Grad[24]). Von 0°—22,3° 0,1876, von 22,3 bis 56,5° 0,1922 cal/g-Grad. Im flüssigen Zustand von 100—157° 0,2245[25]). Spezifische Wärme beim Schmelzpunkt fest 0,1914, flüssig 0,1844. Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme fest 0,00169, flüssig 0,0047. Formel für die spezifische Wärme fest 0,1729 + 0,000292 t; flüssig 0,1420 + 0,000668 t[26]). Spezifische Wärme des Dampfes [27]).

Atomwärme bei 50° abs. 5,01[28]), bei 68,6° abs. 5,76, bei 152,2° abs. 6,40, bei 286,7° abs. 7,10[29]).

Schmelzwärme: Die Bestimmungen sind sehr unsicher. Etwa 15 cal/g. Für das Grammatom 572 cal[30]).

Lösungswärme in Wasser bei konstantem Druck 46,4 kcal[31]). In Quecksilber 26050 cal[32]).

Brennbarkeit: An der Luft entzündet es sich schon bei gelindem Druck[33]). Beim Schlagen entstehen Funken[34]).

Bildsamkeit (Plastizität) s. [35]). Fließdruck 0,22—0,3 kg/qmm[36]).

Härte: Kalium ist härter als Natrium, weniger hart als Li, Pb, Ca, Sr; es wird von diesen Metallen geritzt. Härte nach dem System von Rydberg 0,5[37]).

Zusammendrückbarkeit nimmt linear mit der Temperatur zu[38]). Mittlere Volumänderung pro 0,987 atm $31{,}5 . 10^{-6}$ [39]).

Oberflächenspannung des geschmolzenen Metalls unter Kohlensäure bei 62° 411,5 dyn/cm[40]), des Amalgams gegen seinen Dampf je nach der Zusammensetzung 382,5÷436,0 dyn/cm[41]).

Diffusion: Diffundiert in Quecksilber. Diffusionsgeschwindigkeit bei 10,5° 0,53 qcm /Tag[42]). Diffusionsgeschwindigkeit der Kaliumsalze bezogen auf Kaliumhydroxyd = 1; bei einbasischen Säuren 1,7, bei zweibasischen Säuren 2,45[43]).

Optische Eigenschaften: In ganz dünnen Schichten für blauviolettes Licht durchlässig[44]). Über den Brechungsexponenten des Dampfes s. [45]). Über die Dispersion des Dampfes [46]). Der Dampf zeigt anomale Dispersion[47]).

Farbe: Wenn vor Oxydation geschützt, silberweiß, stark glänzend. Der Dampf hat bei Rotgluttemperatur eine grüne[48]), bei höherer Temperatur eine violette Farbe[49]). Kolloidales Kalium ist bläulich bis blauviolett[50]). Die Salze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist.

Lichtausstrahlung: Kaliumsalze färben die Flamme blauviolett[51]). Frische Schnittflächen, so wie der Strich auf dem Papier oder einer weichen Oberfläche leuchten in rötlichem oder weißlichem Licht, infolge langsamer Oxydation[52]). Der Dampf fluoresziert purpurfarben. Die Fluoreszenz beginnt im Vakuum bei 215° [53]).

Spektralanalyse: Das Emissionsspektrum zeigt zwei charakteristische Linien, eine im äußersten Rot bei 766,6 $\mu\mu$ u. 769,9 $\mu\mu$ (Doppellinie) und eine im äußersten Violett bei 404,6 $\mu\mu$. Dazwischen liegt ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum[54]). Anzahl der Linien im Bogenspektrum 18, im Funkenspektrum 61[55]). Photographien des Spektrums[56]), Linien des Flammenspektrums[57]), des Bogenspektrums[58]), des Funkenspektrums[59]). Ultraviolettes Spektrum[60]), ultrarotes Spektrum[61]). Der Dampf zeigt bei niedriger Temperatur totale Absorption, bei höherer Temp. Banden im Rot[62]). Fluoreszenzspektrum des Kaliumdampfes[63]).

Elektrisches Leitvermögen: Bei 18° $14{,}9 . 10^4$ rezipr. Ω für den cm-Würfel[64]). Bei —187° $51{,}0 . 10^4$, bei —78,3° $23{,}3 . 10^4$, bei 0° $14{,}3 . 10^4$, bei 50° $11{,}6 . 10^4$ rezipr. Ω für den cm-Würfel[65]). Im geschmolzenen Zustand bei 100° $6{,}53 . 10^4$ rezipr. Ω für den cm-Würfel[66]).

Temperaturkoeffizient des Leitvermögens von 64° ÷ 200° $4{,}98 . 10^3$ [67]).

Elektrischer Widerstand: Spezifischer Widerstand bei 18° $67 . 10^{-7}$ Ω für den cm-Würfel, etwa viermal so groß wie der des Kupfers. Temperaturkoeffizient des Widerstandes zwischen 0 und 61° (fest) 0,005810[68])[69]), zwischen 62,5 und 130° (flüssig) 0,004184 [68])[69]), zwischen 64 und 200° 0,00498[70]).

Thermoelektrische Eigenschaften: Die EMK eines Thermoelements aus K und Pt, eine Lötstelle auf 100°, die andere auf 0° beträgt 0,94 mV. Der Strom fließt in der auf 0° gehaltenen Stelle zum Kalium[71]). Thermokraft gegen Pb = —11,33—0,0376 t Mikrovolt pro Grad[72]).

Lichtelektrische Eigenschaften: Metallisches Kalium zeigt normalen und selektiven Photoeffekt. Das Maximum des selektiven Effekts liegt bei 440$\mu\mu$[73]). Auch kolloidales Kalium zeigt selektiven Effekt[74]). Lichtelektrische Empfindlichkeit[75]). Sie steigt mit abnehmender Wellenlänge sehr stark

an[76]). Ein Einfluß des Schmelzens auf den Photoeffekt ist nicht bemerkbar[80]). Kaliumzellen finden als Photometer Verwendung, namentlich zur Ausmessung der Schwärzung von photographischen Platten, in dem die Zelle an die Stelle des Mikroskopokulars gebracht wird[77]). (Namentlich zur Ausmessung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien.) Empfindlichkeit des Kaliumphotometers[78]). Kaliumzellen mit Heliumfüllung sind besonders empfindlich[79]). Über den Photoeffekt s. a. [80]).

Magnetische Eigenschaften: Das Metall ist schwach paramagnetisch. Die Suszeptibilität ist zwischen -170^0 und $+150^0$ unveränderlich[81]), bezogen auf die Masseneinheit ist sie, das Vakuum gleich 0 gesetzt, $0{,}632 . 10^{-6}$ bei $18 \div 180^0$ [82]). Atomistischer Magnetisierungskoeffizient in einfachen Verbindungen $-10^{-6} . \chi = 18{,}5$ [83])

Elektrolytische Eigenschaften: Bildungswärme des Ions 61800 cal pro Grammäquivalent[84]). Ionenbeweglichkeit bei 18^0 64,6[85]), bei 25^0 71,3[86]). Temperaturkoeffizient derselben 0,0217[85]). Abhängigkeit von der Konzentration[87]). Durchmesser des Ions $2{,}34 . 10^{-8}$ cm[88]).

Galvanische Eigenschaften: Nächst Cs und Rb das am meisten elektropositive Metall[89]). EMK in gesättigtem Chlorammonium 3,2 V[90]). Potential gegen normale Lösung des K-Ions in normaler Konzentration bei 25^0 3,2084 V[91]).

Radioaktive Eigenschaften: Kalium scheint radioaktiv zu sein[92]), s. a. [93]). Emanation u. α-Strahlung fehlt[94]). Die Salze senden β-Strahlen aus[95]). Diese scheinen ziemlich homogen zu sein[96]), leicht ablenkbar und im Durchdringungsvermögen gleich denen des Uran[97]). Durch starkes Papier werden 5% absorbiert[92]).

Verhalten gegen Röntgenstrahlen: Röntgenspektrum[98]).

Kathodenstrahlen usw.: Erhitztes Kalium gibt negative Elektronen ab[99]). In Form kleiner Metalltröpfchen gibt es auch im hohen Vakuum Kathodenstrahlen ab[100]). In Kaliumdampf kann man Kanalstrahlen erhalten[101]).

Haltbarkeit: Oxydiert sich an der Luft sehr schnell, muß daher in zugeschmolzenen luftleeren Gefäßen oder unter Steinöl aufbewahrt werden. V. Engelhardt.

Bearbeitbarkeit: Läßt sich leicht mit dem Messer schneiden.

Die industrielle Verwendung des metallischen Kaliums ist wegen der Heftigkeit der Reaktionen und wegen der Gefährlichkeit der Darstellung gering. Photozellen mit Kalium dienen zum Photometrieren und zur Fernübertragung optischer Eindrücke[77]) [78]) [79]) [102]). Heliumröhren, die als Wellenindikator dienen, können durch Kalium empfindlich gemacht werden[103]). V. Engelhardt.

Chemische Eigenschaften: Metallisches Kalium oxydiert sich an der Luft sehr leicht und überzieht sich mit einer schützenden Schicht, die aus Kaliumhydroxyd und Kaliumkarbonat besteht. Beim Entzünden verbrennt es mit violetter Flamme. Mit Wasser verbindet sich Kalium sehr lebhaft unter Entwicklung von Wasserstoff, der sich infolge der auftretenden Reaktionswärme entzünden kann, zu Kaliumhydroxyd. Beim Überleiten von sauerstoffhaltigen Gasen wie Stickoxydul, Stickoxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd über met. Kalium findet bei Rotglut Entziehung von Sauerstoff statt. In einer Atmosphäre von Chlor überzieht sich Kalium mit einer schützenden Schicht von Kaliumchlorid, beim Erhitzen entzündet sich das Kalium darin. Säuren wirken auf met. Kalium lebhafter ein, als Wasser. Mit Salpetersäure findet explosionsartige Reaktion statt.

Verwendung: Kalium dient zur Analyse stickstoffhaltiger Gase wie Stickoxydul (N_2O), zur Gewinnung mancher Metalle und Metalloide, z. B. Aluminium, Magnesium, Silizium, Bor.

Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit bewahrt man es zweckmäßig in sauerstofffreien Flüssigkeiten wie Petroleum auf. Als Ersatz für Kalium dient das billigere Natrium.

Preise: Kalium in Kugeln 1 kg M. 50,00

Bezugsquellen: Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Saccharinfabrik AG. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, **2**, 1.

Becker, Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle, W. Knapp, Halle 1903.

Ed. Schenk.

Allgemeines:

1. Internationale Atomgewichte für 1916 (1918 keine neuen Beschlüsse). Ber. chem. Ges. **51**, 8 (1918).
2. Wenz, Ann. Phys. (4) **33**, 951 (1910), Zentrbl. **1911 I**, 120.
3. Pleischl, Z. f. Physik u. verw. Wissenschaft **3**, 1.
4. Long, J. chem. Soc. **13**, 122 (1875).
5. Svedberg, Ber. chem. Ges. **38**, 3618 (1905).
6. Derselbe, Ber. chem. Ges. **39**, 1705 (1906). Nova acta regl. soc. scient. upsal. (4) **2**, 1 (1907), Zentrbl. **1908 I**, 88.

7. Davy, Lit. s. Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. 7. Aufl. II_1, 1 (1906).
8. Bunsen, Lieb. Ann. **125,** 368 (1863). Hagen, Verh. Phys. Ges. Berl. **1,** 13 (1882), Zentrbl. **1883** 129. Vincentini u. Omodei, Atti della R. Acc. di Torino **23,** 8 (1887). Beibl. **12,** 176 (1888), Holt u. Sims, J. chem. Soc. **65,** 433 (1894). Rengade, Bull. soc. chim. (4) **15,** 130, Zentrbl. **1914 I,** 1156.
9. Masing u. Tammann, Z. anorg. Chem. **67,** 183 (1910).
10. Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen, Leipzig 1903, S. 245.
11. Carnelley u. Williams, J. chem. Soc. **35,** 563 (1879). Perman, J. chem. Soc. **55,** 326 (1889). Ruff u. Johannsen, Ber. chem. Ges. **38,** 3601 (1905).
12. Krafft, Ber. chem. Ges. **38,** 262 (1905).
13. Beckmann u. Liesche, Z. anorg. Chem. **89,** 171 (1914).
14. Baumhauer, Ber. chem. Ges. **6,** 655 (1873). Richards u. Brinks, J. Am. chem. Soc. **29,** 117 (1907), Zentrbl. **1907 I,** 1016.
15. Vincentini u. Omodei, Atti della R. Acc. di Torino **23,** 8 (1887), Beibl. **12,** 176 (1888).
16. Hagen, Wied. Ann. (2) **19,** 436 (1883).
17. Hackspill, Compt. rend. **152,** 259 (1911), Zentrbl. **1911 I,** 866.
18. Dewar u. Dittmar, Chem. News **27,** 121 (1873); Bull. soc. chim. (2) **20,** 169 1873). Dewar u. Scott, Proc. Roy. Soc. **29,** 490 (1879). Scott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **14,** 410 (1886/87), Beibl. **12,** 411 (1888). Meyer, Ber. chem. Ges. **13,** 391 (1880).
19. Ramsay, Chem. News **59,** 174 (1889).
20. Richards u. Brink, J. Am. Chem. Soc. **29,** 117 (1907), Zentrbl. **1907 I,** 1016.
21. Hagen, Verh. Phys. Ges. Berl. **1,** 94 (1882). Wied. Ann. (2) **19,** 436 (1883); Ber. chem. Ges. **16,** 1668 (1883). Hackspill, Compt. rend. **152,** 259 (1911), Zentrbl. **1911 I,** 866.
22. Hackspill, Compt. rend. **154,** 877 (1912); Ztrbl. **1912,** 1688. Kröner, Ann. Phys. (4) **40,** 438 (1913), Zentrbl. **1913 I,** 1571.
23. Keyes, J. chem. Soc. **34,** 779 (1912), Zentrbl. **1912 II,** 1000.
24. Koref, Ann. Phys. (4) **36,** 49 (1911).
25. Bernini, Phys. Z. **7,** 168 (1906); **8,** 150 (1907).
26. Rengade, Bull. soc. chim. (4) **15,** 130 (1914), Zentrbl. 1914 **I,** 1156.
27. Robitzsch, Ann. Phys. (4) **38,** 1027 (1912), Zentrbl. **1912 II,** 1262.
28. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89,** 158 (1913), Zentrbl. **1913 II,** 1360.
29. Eastman u. Rodebush, J. Am. chem. Soc. **40,** 489 (1918), Zentrbl. **1918 II,** 340.
30. Joannis, Ann. chim. phys. (6) **12,** 381 (1887). Bernini, Phys. Z. **7,** 168 (1906). Rengade, Bull. soc. chim. (4) **15,** 130 (1914), Zentrbl. **1914 I,** 1156.
31. Rengade, Compt. rend. **146,** 129 (1908), Bull. soc. chim. (4) **3,** 188 (1908), Zentrbl. **1908 I,** 1145.
32. Lewis u. Keyes, J. Am. chem. Soc. **34,** 119 (1912), Zentrbl. **1912 I,** 1537.
33. Holt u. Sims, J. chem. soc. **65,** 433 (1894).
34. Ohmann, Ber. chem. Ges. **39,** 866 (1906), Zentrbl. **1906 I,** 1321.
35. Slatowraski u. Tammann, Z. phys. Chem. **35,** 341 (1905).
36. Kurnakow u. Skemtschushny, Russ. Phys. Ges. **45,** 1004 (1913), Zentrbl. **1913 II,** 1725.
37. Rydberg, Z. phys. Chem. **33,** 353 (1900).
38. Protz, Ann. Phys. (4) **31,** 127 (1909), Zentrbl. **1910 I,** 714.
39. Richards, Z. El. Chem. **13,** 519 (1907), Zentrbl. **1907 II,** 1143.
40. Berechnet nach den Formeln von Lohnstein, Ann. Phys. **20,** 606 (1906) und den Beobachtungen von Quinke, Pogg. Ann. **135,** 642 (1868) in Landolt Börnstein Tabellen 1912, S. 114.
41. Schmidt, Diss. Freiburg 1911.
42. M. v. Wogau, Ann. Phys. (4) **23,** 345 (1907).
43. De Vries, Maandbl. vor Naturwetensch. **11,** 118 (1884); Beibl. **9,** 160 (1885).
44. Dudley, Amer. chem. Journ. **14,** 185 (1892).
45. Cuthbertson u. Metcalfe, Proc. roy. Soc. **79 A** 202 (1907), Zentrbl. **1907 II,** 126.
46. Bevan, Proc. Roy. Soc. **A 84,** 209 (1910), **85,** 58 (1911), Zentrbl. **1910 II,** 1189.
47. Derselbe, Phil. Mag. (6) **18,** 407 (1909).
48. Rieth, Ber. chem. Ges. **4,** 807 (1871).
49. Dudley, Am. chem. Journ. **14,** 185 (1892).
50. Svedberg, Ber. chem. Ges. **39,** 1705 (1906), Zentrbl. **1906 II,** 83.
51. Cartmell, Phil. Mag. (4) **16,** 328 (1858). Cornwall, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **31,** 429, Zentrbl. **1873,** 7. Merz, J. prakt. Chem. **80,** 496 (1860).
52. Linnemann, J. prakt. Chem. **75 128,** (1858). Baumhauer, J. prakt. Chem. **102,** 123, 361 (1867).
53. Dunoyer, Compt. rend. **153,** 33 (1911), Zentrbl. **1911 II,** 1204.
54. Theißen, Z. wiss. Photogr. u. Photochem. **14,** 125 (1914), Zentrbl. **1915 I, 2.**
55. Exner u. Haschek, Die Spektren d. Elemente bei norm. Druck, 1. Bd. Wien 1911, S. 35.
56. Hagenbach u. Konen, Atlas d. Emissionsspektren d. meisten Elemente, Jena 1905, Tafel Nr. 1 u. 2.
57. Eder u. Valenta, Beitr. z. Photochemie u. Spektralanalyse, Wien 1904, S. 109.
58. Kayser u. Runge, Berl. Ak. (1). 599 (1890). Schillinger, Sitzber. Ak. Wien **118,** IIa, 605 (1909). Eder u. Valenta, Sitzber. Ak. Wien. **119,** IIa, 519 (1910). Exner u. Haschek, Die Spektren d. Elemente bei norm. Druck, Wien 1911, 1. Bd. S. 49, 2. Bd. S. 114.
59. Eder u. Valenta, Denkschr. Wien. Ak. **61,** 347 (1894). Schillinger, Sitzber. Wien. Ak. **118,** IIa, 605 (1909). Exner

u. Haschek a. a. O., 1. Bd. S. 61, 3. Bd. S. 104.
60. Exner u. Haschek, Wellenlängentab. auf Grund der ultravioletten Funkenspektr. d. Elemente, Leipzig u. Wien 1902, 1. Bd. S. 23, 2. Bd. S. 84. Dieselben, Wellenlängentab. auf Grund der ultravioletten Bogenspektr. der Elemente, Leipzig u. Wien 1904, 1. Bd. S. 30, 2. Bd. S. 71. Hartley, J. chem. Soc. **41**, 84 (1882).
61. Lehmann, Ann. Phys. (4) **5**, 633 (1901). Paschen, Ann. Phys. (4) **33**, 717 (1910). Eder, Sitzber. Ak. Wien. **123** IIa, 2289 (1914).
62. Roscoe u. Schuster, Proc. Roy. Soc. **22**, 362 (1874). Lockyer, Proc. Roy. Soc. **22**, 371, 372, 378 (1874). Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **27**, 132 (1878), **28**, 352 (1879).
63. Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. (2) **57**, 447 (1896).
Ausführl. Lit. über das Kaliumspektrum in Kayser, Handb. d. Spektroskopie, 5. Bd. 1910, S. 600—609.
64. Hackspill, Compt. rend. **151**, 305 (1910), Zentrbl. **1910 II**, 864.
65. Guntz u. Broniewski, Compt. rend. **147**, 1474 (1908); **148**, 204 (1909), Zentrbl. **1909 I**, 427, **1909 II**, 2125.
66. Müller, Elektrotechn. Z. **13**, 72 (1892).
67. Derselbe, Metallurgie **7**, 730 (1910), Zentrbl. **1911 I**, 614.
68. Bernini, Phys. Z. **5**, 406 (1904).
69. Derselbe, Nuovo Cimento (5) **6**, (1903).
70. Müller, Elektrotechn. Z. **13**, 72 (1892).
71. Barker, Sill. Journ. (4) **24**, 159 (1907), Zentrbl. **1907 II**, 1474.
72. Broniewski u. Hackspill, Compt. rend. **153**, 814 (1911), Zentrbl. **1912 I**, 70.
73. Pohl u. Pringsheim, Verh. D. Phys. Ges. **12**, 349 (1910). Dieselben, Die lichtelektrischen Erscheinungen, Braunschw. 1914, S. 27.
74. Dieselben, Verh. D. Phys. Ges. **13**, 219 (1911).
75. Elster u. Geitel, Phys. Z. **13**, 468 (1912).
76. Hallwachs, Ann. Phys. (4) **30**, 593 (1909), Zentrbl. **1909 II**, 2124.
77. Koch, Ann. Phys. **39**, 705 (1912).
78. Hughes, Phil. Mag. (6) **25**, 679 (1913), Zentrbl. **1913 II**, 407.
79. Elster u. Geitel, Phys. Z. **13**, 739 (1912).
80. Marx, Handb. d. Radiologie, 3. Bd. Hallwachs, Lichtelektrizität 1916.
81. Owen, Ann. Phys. (4) **37**, 657 (1912).
82. Bernini, Phys. Z. **6**, 109 (1905).
83. Pascal, Compt. rend. **158**, 1895 (1914). Zentrbl. **1914 II**, 452.
84. Ostwald, Z. phys. Chem. **11**, 501 (1893). Grundriß d. allg. Chem. 4. Aufl. 1909, S. 309.
85. Kohlrausch, Wied. Ann. **50**, 385 (1893). **66**, 785 (1898); Z. El. Chem. **13**, 333 (1907).
86. Boltwood, Z. phys. Chem. **22**, 132 (1897).
87. Jahn, Z. phys. Chem. **59**, 31 (1907).
88. Lorenz, Z. phys. Chem. **73**, 252 (1910).
89. Ephraim, Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem., 7. Aufl. II. Bd., 1. Abt., S. 7, Heidelberg 1906.
90. Broniewski u. Hackspill, Compt. rend. **153**, 814 (1911), Zentrbl. **1912 I**, 70.
91. Lewis u. Keyes, J. Am. chem. Soc. **34**, 119 (1912), Zentrbl. **1912 I**, 1537.
92. Campbell u. Wood, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 15 (1907), Zentrbl. **1907 II**, 1047. Henriot u. Vavon, Compt. rend. **149**, 30 (1909), Zentrbl. **1909 II** 898. Büchner, Le Radium **9**, 259 (1912), Zentrbl. **1912 II**, 1188.
93. Mc. Lennan, Le Radium **5**, 142 (1908), Zentrbl. **1908 II**, 485. Phys. Z. **9**, 510 (1908). Derselbe u. Kemedy, Phil. Mag. (6) **16**, 377 (1908), Zentrbl. **1908 II**, 1332.
94. Elster u. Geitel, Phys. Z. **11**, 275 (1910), Zentrbl. **1910 I**, 1578.
95. Henriot, Le Radium **7**, 40 (1910).
96. Derselbe, Compt. rend. **148**, 910 (1909), Zentrbl. **1909 I**, 1742.
97. Derselbe, Ann. chim. phys. (8) **25**, 377 (1912); **26**, 54 (1912), Zentrbl. **1912 I**, 1879.
98. Siegbahn u. Stenström, Phys. Z. **17**, 318 (1916).
99. Fredenhagen, Phys. Z. **12**, 398 (1911).
100. Dunoyer, Compt. rend. **150**, 970 (1910), Zentrbl. **1910 I**, 2056.
101. Goldstein, Phys. Z. **13**, 6 (1912).
102. Bloch, Compt. rend. **154**, 427 (1912), Zentrbl. **1912 I**, 1174.
103. Dorn, Ann. Phys. (4) **20**, 127 (1906), Zentrbl. **1906 II**, 84.

V. Engelhardt.

Kaliumaluminiumsulfat, Kaliumaluminiumalaun, Kalialaun, gewöhnlicher, römischer, kubischer Alaun; lat.: alumen; frz.: alun de potasse; engl.: alum of potash. Chem. Zus.: $K.Al(SO_4)_2.12H_2O$. Mol.-Gew. 474,56. K_2O: 9,94%, Al_2O_3: 10,77%, SO_3: 33,74 %, H_2O: 45,55%. Farblose Oktaeder oder Würfel mit Rhombendodekaeder. Spez. Gew. $D_{15} = 1,75$. Die Kristalle verwittern bei längerem Liegen an der Luft. Sie verlieren über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 60° 9 Mol. Kristallwasser. Über 100° entweicht alles Kristallwasser. Der entwässerte Alaun nimmt beim Liegen an der Luft wieder Wasser auf. Beim Erhitzen auf 92° schmilzt der Alaun, bläht sich beim stärkeren Erhitzen auf etwa 120° sehr stark auf und bildet dann eine weiße lockere Masse, die sich in Wasser nur sehr langsam löst. Beim Erhitzen auf Weißglut findet Zersetzung in Kaliumsulfat und Aluminiumoxyd statt, wobei Schwefeltrioxyd oder Schwefeltrioxyd mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff entweichen.

100 T. Wasser lösen nach Poggiale bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Alaun:

Temp.	g kristall. Alaun	g wasserfr. Alaun
0°	3,9	2,1
10°	9,5	5,0
20°	15,1	7,7
30°	22,0	11,0
40°	31,0	14,9
50°	44,1	20,1
60°	66,6	26,7
70°	90,7	35,1
80°	134,5	45,7
90°	209,3	58,6
100°	357,5	74,5

Vol.-Gewicht und Gehalt von Alaunlösungen (Gerlach):

Spez. Gew.	Proz. $KAl(SO_4)_2$	Proz. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$
1,0205	2,1792	4
1,0415	4,3548	8
1,0635	6,5379	12
1,0690	7,0824	13

Kalialaun ist in Lösungen von Aluminiumsulfat schwer löslich, er ist unlöslich in Alkohol. Die gesättigte wässrige Lösung enthält auf 100 T. Wasser 210,6 T. Alaun und siedet bei 111,9°. Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich basisches Kaliumaluminiumsulfat aus.

Glüht man den gebrannten Alaun mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Kohlepulver, Kienruß oder Zucker, so findet Reduktion zu Kaliumsulfid und Aluminiumoxyd statt; dieses Gemenge entzündet sich an feuchter Luft oder in Sauerstoff von selbst und verbrennt sehr lebhaft (Alaunpyrophor, Hombergs Phosphor). Alaun wird von Wasserstoff unter Bildung von schwefliger Säure, Kaliumsulfat und Aluminiumoxyd reduziert.

Besonders rein ist der römische Alaun (Alumen romanum), auch kubischer Alaun (Alumen cubicum) genannt, er kristallisiert nicht in Oktaedern sondern in Würfeln.

Verwendung: Kalialaun wird benutzt in der Färberei als Farbstoffbeize, besonders zum Beizen von Wolle, zur Herstellung von Farblacken, zum Gerben von Leder, besonders in Verbindung mit Kochsalz in der Weißgerberei (siehe Steyer, Verschiedene Gerbeverfahren und Gerberezepte, Berlin u. Frankfurt 1904), zum Leimen von Papier, zum Härten von Gips, zum Färben von Goldwaren, zum Reinigen von Rohwasser (Zusatz von 1 : 10000 bis 25000) für feuerfeste Überzüge für Holz und Gespinste, zur Herstellung von Backpulvern. Wiener Backpulver von Carl Lange besteht aus 40 T. Alaun, 25 T. Soda, 35 T. Kartoffelstärke. 40 g der Mischung werden auf 1 kg Mehl zugesetzt. „Tartarine" besteht aus 14 T. Alaun und 2 T. Mehl. (Dr. Kurt Brauer, Chem. Ztg. 1917, 705); zum Abscheiden von Eiweiß aus Fetten und Ölen.

Als Ersatz für Kalialaun verwendet man in vielen Fällen das billigere Aluminiumsulfat.

Deutsche Produktion von Alaun:

Jahr	Menge in t	Wert in 1000 M.
1895	3357	349
1900	4354	375
1905	4271	472
1907	4200	474
1908	3802	445

Preise: Kalialaun

techn. krist.	% kg	M.	17,00
„ Pulver	% „	„	18,00
feinst. Pulver	% „	„	26,00
raffin. eisenfrei, krist.	% „	„	24,00
chem. rein, krist.	% „	„	35,00
„ „ Pulver	% „	„	50,00
Gebrannter Alaun			
in Stücken	% „	„	52,00
Pulver DAV.	% „	„	57,00
Römischer Alaun	% „	„	60,00

Bezugsquellen: Gebrüder Borchers, Goslar; Chemische Werke Schönebeck, GmbH., Schönebeck a. d. Elbe; Gebrüder Giulini, GmbH., Ludwigshafen a. Rh.; Otto Kauffmann, Niedersedlitz (Sachsen); Dr. L. C. Marquart, Beuel-Bonn; E. Merck, Darmstadt; Fr. Müller, chem. Fabrik, Staßfurt-Leopoldshall.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3.

Ed. Schenk.

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein; lat.: tartarus emeticus; frz.: tartre émétique; engl. tartar emetic. Chem. Zus.: $K(SbO) \cdot C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2 H_2O$. K_2O: 13,83%, Sb_2O_3: 44,84%, $C_4H_4O_5$: 38,69%, H_2O: 2,64%. Wasserhelle Kristalle von ekelhaft süßlich metallischem Geschmack und brechenerregender Wirkung. D = 2,588. Die Kristalle verwittern an der Luft und werden beim Trocknen weiß, ohne dabei ihre Form zu verändern. 1 T. Brechweinstein löst sich bei 20° in 13 T., bei 50° in 6 T. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Auch das Natriumantimonyltartrat wird als Brechweinstein bezeichnet. Es verknistert beim starken Erhitzen und verbrennt unter Ausstoßen eines antimon-

haltigen Rauches und mit Hinterlassung von Kohle und met. Antimon. Löslich in 14,5 T. kalten und 1,9 T. heißen Wassers.
Verwendung: Brechweinstein findet Verwendung in der Medizin, ferner als Farbbeize. Baumwolle oder Leinen werden zur Färbung mit basischen Farbstoffen meist mit Tannin und darauffolgend mit Brechweinsteinlösung oder Antimonsalz behandelt, wobei das entstehende Antimontannat mit den basischen Farbstoffen waschechte Lacke bildet. An Stelle von Brechweinstein wird in der Färberei und im Zeugdruck immer mehr das billigere „Antimonsalz" verwendet.

Deutschlands Außenhandel in Brechweinstein und Antimonpräparaten nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	459	596	1097	1646
1906	537	886	997	1644
1907	287	517	1168	2103
1908	202	202	1028	1236
1909	391	352	1090	1198
1910	478	526	1048	1363
1911	717	789	1208	1317
1912	806	927	1152	1290
1913	681	804	1461	1772

Eingeführt wurden im Jahre 1913: aus Frankreich 416,5 t, aus Spanien 182,5 t; ausgeführt wurden: nach Großbritannien 314,6 t, Österreich-Ungarn 180,7 t, Rußland 362,5 t, Vereinigte Staaten 207,7 t.
Preise: Brechweinstein (Kali) % kg M.
techn. krist. 170,00
„ Pulver 170,00
chem. rein, krist. DAV. 215,00
„ „ Pulver DAV. . . . 215,00
(Natron) (45% Sb_2O_3) 300,00
Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Pfersee-Augsburg Dr. vom Rad, Pfersee bei Augsburg; Chemische Werke Schuster u. Wilhelmy AG., Reichenbach (O.-L.); W. C. Fikentscher, Marktredwitz (Bayern); Hauser u. Co., GmbH., Köln a. Rh., Gereonshaus; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Brechweinsteinersatz Vomitartarin: Chem. Werke Schuster u. Wilhelmy AG., Reichenbach (O.-L.); E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **3, 2.**

Ed. Schenk.

Kaliumazetat, essigsaures Kalium, Blättererde, geblätterte Weinsteinerde, wiederhergestellter Weinstein; lat.: kalium aceticum, terra foliata tartari, arcanum tartari, tartarus regeneratus; frz.: acétate de potasse; engl.: acetate of potash. Chem. Zus.: $KC_2H_3O_2$. Mol.-Gew. 98,2. K_2O: 48,07%, $2(C_2H_3O)_2O$: 51,93%.

Kaliumazetat bildet im wasserhaltigen Zustande große, wasserhelle Säulen, wasserfrei eine weiße Masse, die besonders an feuchter Luft außerordentlich leicht zerfließlich ist. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer öligen, dunklen Flüssigkeit, die bei 292° zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen findet Zersetzung unter Bildung von Pottasche und Azeton statt.

In Wasser löst sich Kaliumazetat sehr leicht.

Spez. Gew. der wässrigen Lösungen von Kaliumazetat bei 17,5° C (Gerlach):

Spez. Gew.	% $KC_2H_3O_2$	Spez. Gew.	% $KC_2H_3O_2$
1,0049	1	1,1710	33
1,0147	3	1,1820	35
1,0245	5	1,1934	37
1,0343	7	1,2048	39
1,0441	9	1,2162	41
1,0540	11	1,2276	43
1,0640	13	1,2390	45
1,0740	15	1,2508	47
1,0846	17	1,2626	49
1,0952	19	1,2744	51
1,1058	21	1,2862	53
1,1164	23	1,2980	55
1,1270	25	1,3102	57
1,1380	27	1,3224	59
1,1490	29	1,3285	60
1,1600	31		

Löslich in 3 T. kaltem und 2 T. heißem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Äther kristallinisches Kaliumazetat gefällt. Mit Phosphoroxychlorid setzt sich Kaliumazetat zu Azetylchlorid um. Die wässrige Lösung wird durch Pilze, Bierhefe nach einiger Zeit in Pottaschelösung übergeführt.
Verwendung: Zur Herstellung von Kakodylpräparaten; in der Therapie als harntreibendes Mittel, gegen Gicht und Steinbeschwerden.
Preise: Kaliumazetat
raffin. . . . . % kg M. 140,00
DAV. flüssig . . . . . % „ „ 68,00
fest . . . . % „ „ 160,00
chem. rein . . . . . . % „ „ 225,00
Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei

Hannover; C. A. F. Kahlbaum, GmbH., Berlin-Adlershof; Königswarter u. Ebell, Linden bei Hannover; Dr. L. C. Marquardt, Beuel-Bonn; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 3, 2.

Ed. Schenk.

Kaliumbichromat, saures chromsaures Kali, rotes chromsaures Kali, Chromkali; lat.: kalium bichromicum; frz.: bichromate de potasse; engl.: bichromate of potash. Chem. Zus.: $K_2Cr_2O_7$. Mol.-Gew. 294,50. K_2O: 32,02%, CrO_3: 67,98%. Große luftbeständige morgenrote, durchsichtige Kristalle oder dünne Blätter; trikline Prismen. Spez. Gew. 2,702. Spez. Wärme 0,186. Schmilzt bei 395° unzersetzt unter Verknistern und bildet nach dem Erstarren eine rote faserige Masse. Beim stärkeren Erhitzen findet Zersetzung zu Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff statt. Geschmack bitter metallisch, es wirkt ätzend und ist sehr giftig.

Kaliumbichromat ist in Wasser unter geringer Wärmeabsorption mit pomeranzengelber Farbe löslich. Lösungswärme in 400 Mol. H_2O: —16,7 kcal. Die gesättigte Lösung siedet bei 104,8° C. 100 ccm Wasser lösen bei 15° C 10,5, bei 100° C: 102 g Kaliumbichromat.

Dichte wässriger Lösungen von Kaliumbichromat nach Ewing und Mac Gregor:

% $K_2Cr_2O_7$	Spez. Gew. $D_4^{10^0}$	% $K_2Cr_2O_7$	Spez. Gew. $D_4^{10^0}$
0,99	1,0069	3,85	1,0274
1,23	1,0088	4,76	1,0345
1,96	1,0137	6,25	1,0452
2,44	1,0172	7,69	1,0561
3,23	1,0231	—	—

Kaliumbichromat ist in Alkohol unlöslich.

Erhitzt man das Salz mit Kohle, dann verpufft es. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht unter Entweichen von Sauerstoff Kaliumchromalaun. Beim Kochen der Lösung mit Schwefel tritt Entfärbung ein, es entstehen Chromchromat, Chromoxyd, Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat.

Die Handelsware enthält 67,5—68% Chromsäure (CrO_3).

Verwendung: Kaliumbichromat dient im Laboratorium zur Herstellung von Sauerstoff durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, von Chromsäure, ebenfalls mit konz. Schwefelsäure, als Oxydationsmittel, z. B. zur Herstellung von Anilinschwarz, zur Oxydation von Indigoblau, zur Herstellung von Chinon aus Anilin, von Chloranil durch Behandeln von Trichlorphenol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, zur Herstellung von Azetaldehyd durch Oxydation von 3 T. Alkohol mit 3 T. Kaliumbichromat und 16 T. 25%iger Schwefelsäure; in Verbindung mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure dient es zum Bleichen von Palmöl, Baumwollsamenöl, Bienenwachs, Holzessig, ferner zur Herstellung von Farbstoffen: Chromblau entsteht aus 48,62 T. Kaliumbichromat, 65 T. Flußspat und 157 T. Kieselsäure, die in einem mit Kohlenstaub gefütterten Tiegel erhitzt werden (Jahresber. f. d. chem. Techn. 1891, 463); Chromgrün erhält man z. B. durch Mischen von 250 g gepulv. Kaliumbichromat mit 50 g Glyzerin. Man dampft das Gemenge ein, zündet das Gemisch an und wäscht mit Wasser aus (Jahresber. f. d. chem. Techn. 1893, 459). Sideringelb für die Öl- und Aquarellmelerei erhält man durch Fällung einer genau neutralisierten Lösung von Eisenchlorid mit einer konz. Lösung von Kaliumbichromat. Zinkgelb entsteht durch Fällung einer Zinksalzlösung oder einer Lösung von Zinkoxyd in Alkali mit einer Bichromatlösung. Guignets Grün erhält man durch Glühen von Bichromat mit Borax. Kaliumbichromat dient ferner zur elektrolytischen Darstellung von krist. Chromalaun mit einer schwefelsauren Kaliumbichromatlösung im Kathodenraum und verdünnter Schwefelsäure im Anodenraum (DRP 265170), als Zusatz bei der elektrolytischen Herstellung von Chloraten und Perchloraten (DRP 136678), zur Herstellung des Chromsäureelementes: 12 T. Kaliumbichromat, 25 T. konz. Schwefelsäure und 100 T. Wasser oder 0,765 kg Bichromat werden unter Zusatz von 0,832 l Schwefelsäure (sp. G. 1,836) und 9,2 l Wasser gelöst und in diese Lösung wird ohne Diaphragma eine Zink- und eine Kohlenplatte eingesetzt, oder Zink und Kohle tauchen ohne Diaphragma in eine Lösung von 125 g Bichromat, 250 g englischer Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser nebst Zusatz von 10 g Merkurosulfat. In der Lederindustrie dient Kaliumbichromat zum Gerben von Leder für Herstellung des Chromsäurebades nach dem Zweibadverfahren: Für 100 kg Blöße verwendet man 5 kg Kaliumbichromat, 100 T. Wasser und 2,5 kg Salzsäure von 20° Bé. Oder nach E. P. 8369/88 in 3500 l Wasser 300 kg Kaliumbichromat, 100 kg Kochsalz, 200 kg Alaun und 50 kg Essigsäure (ausreichend für 100 Ochsenhäute). Bichromat ist eine vorzügliche Beize bei

der Wollfärberei. Es dient zum Fixieren von Schwefelfarbstoffen auf Baumwollgeweben. Ein Gemisch von Kaliumbichromat mit Ammoniumsulfat kommt als Metachrombeize in den Handel. In der Photographie dient es zur Herstellung von Pigmentpapieren für Pigmentdrucke, zum Unlöslichmachen der Gelatine, zum Schwarzfärben von Eisen und Stahl durch Eintauchen in eine 10%ige wässrige Lösung und Glühen im nichtreduzierenden Feuer. In der Sprengstofftechnik findet es Verwendung zur Herstellung von Zündsätzen, um die Rostwirkungen chlorathaltiger Zündsätze in den Waffen zu vermeiden.

Deutscher Außenhandel an Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Chromoxyd und Chromhydroxyd nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	1102	595	747	403
1906	932	503	1406	766
1907	471	264	1631	881
1908	895	510	1883	1038
1909	1045	606	2082	1201
1910	1397	852	2042	1245
1911	1044	637	2656	1635
1912	1232	752	2326	1517
1913	1227	748	2627	1660

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: aus Großbritannien 1182,2 t, Schweiz 13,3 t; ausgeführt wurden: nach Belgien 142,7 t, nach Frankreich 916,7 t, nach Großbritannien 289,0 t, nach Ägypten 194,0 t.

Preise: Kaliumbichromat
techn. krist. . . . . . % kg M. 68,00
„ Pulver . . . . . % „ „ 74,00
„ geschmolzen . . 1 „ „ 1,60
chem. rein, krist. . . . % „ „ 110,00
„ „ Pulver . . % „ „ 135,00
„ „ geschmolzen 1 „ „ 2,50

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Königswarter u. Ebell, Linden bei Hannover; Carl Neuhaus, GmbH., Elberfeld; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz; R. Wedekind u. Co., GmbH., Uerdingen (Niederrhein).

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3.

Ed. Schenk.

Kaliumbitartrat, Weinstein, saures, weinsaures Kali; lat.: cremor tartari, tartarus; frz.: tartre, bitartrate de potasse; engl.: tartra, Argol, bitartrate of potash. Chem. Zus.: $KHC_4H_4O_6$. Mol.-Gew. 188,2. K_2O: 25,08%, H_2O: 4,78%, $C_4H_4O_5$: 70,14%.

Vierseitige Platten oder meist weiße bis durchsichtige harte Säulen von säuerlichem Geschmack. An der Luft beständig. Spez. Gew. 1,956. Weinstein bildet eine optisch aktive und eine optisch inaktive Form. Das molekulare Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D$ bei 20° C und 0,615 g in 100 ccm Lösung: + 22,61.

Weinstein ist in Wasser löslich. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 0,46 g, bei 100° 6,9 g wasserfreies Salz. Die wässrige Lösung verschimmelt mit der Zeit unter Bildung von Pottasche.

In 100 g der gesättigten wässrigen Lösung sind enthalten bei

Temp.	g Weinstein	Temp.	g Weinstein
0°	0,370	40°	1,450
10°	0,376	50°	1,931
15°	0,411	60°	2,475
25°	0,843	70°	3,160
30°	1,020	80°	4,050
35°	1,281	100°	5,850

1000 ccm Alkohol lösen bei 12° C:

Alkohol %	Weinstein g	Alkohol %	Weinstein g
6	3,14	60	0,158
8	2,78	70	0,083
9	1,647	80	0,032
10	2,489	90	0,009
12	2,253		

Bei der trockenen Destillation von Weinstein bilden sich Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe, brenzliche Öle, Brenzweinsäure, Ameisensäure und Wasser. Der schwarze Rückstand besteht aus Pottasche und Kohlenstoff. Der reine Weinstein ergibt 36,37% Pottasche. Beim Erhitzen von Weinstein mit Salpeter tritt bei der Berührung mit glühender Kohle Verpuffung ein (Weinsteinsalz, schwarzer und weißer Fluß).

Verwendung: Weinstein dient zur Fabrikation von Weinsäure und weinsauren Salzen, als Beize in der Färberei, zum Weißsieden von gelb gewordenen Silberwaren, zur nassen Versilberung, zum Verzinnen von Messing, zur Herstellung von Backpulvern, in der Medizin.

Preise: Weinstein, % kg M.
roh, in Platten Ia, rot . 195,00—200,00
„ „ „ IIa, weiß . 185,00—190,00
rein, krist. DAV. 210,00
„ Pulver DAV. . . . 220,00

Deutscher Außenhandel in Weinstein, roh und gereinigt, Natronweinstein, nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 100 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	2590	2590	841	1430
1906	1907	1907	1087	1847
1907	3011	2428	1351	2297
1908	2691	2122	1223	1896
1909	2026	1550	1154	1724
1910	3067	2429	1786	2857
1911	3208	2768	2021	3389
1912	4258	3677	2199[1])	3744
1913	6310	6037	3353[1])	5573

[1]) auch weinsteinsaurer Kalk.

Bezugsquellen: Joh. A. Benckiser, Ludwigshafen a. Rh.; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Budenheim Ludwig Utz, Mainz; Chem. Fabrik Goldenberg, Geromont u.Co., Winkel a. Rh.; Holler u. Co., Hamburg I; Emanuel Kern, Edenkoben (Pfalz); Aktiengesellschaft der I. Österr. Ceresinfabrik H. Ujhely u. Co. Nachf., Wien I.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chem. II, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumbromid, Bromkalium; lat.: kalium bromatum; frz.: bromure de potassium; engl.: bromide of potassium. Chem. Zus.: KBr. Mol.-Gew. 119,11. K: 32,87 %, Br: 67,13 %. Farblose, glänzende, säulige oder tafelige Kristalle vom spez. Gew. 2,681. An der Luft beständig, Geschmack stark salzig. Spez. Wärme 0,11322. Zerknistert in der Hitze und schmilzt unzersetzt bei 703°. Erstarrungspunkt etwa 685° C. Bei höherer Temperatur verdampft es. Bildungswärme K,Br = KBr + 95,31 kcal. Neutralisationswärme K_2O (gelöst) + HBr (gelöst) = 13,5 kcal. In Wasser leicht löslich. Lösungswärme bei —18° C: —5,08 kcal.

1 T. Kaliumbromid löst sich nach Kremers bei

Temp.	in T. Wasser	Temp.	in T. Wasser
0°	1,87	60°	1,18
20°	1,55	80°	1,07
40°	1,34	100°	0,98

Löslichkeit von Kaliumbromid in Wasser nach Coppet.

Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit
	%		%		%
—13,4	46,17	20,65	68,31	71,45	90,69
— 6,2	49,57	30,0	70,35	80,0	93,46
0,0	53,42	37,9	74,46	97,9	102,9
5,2	56,63	43,15	77,00	110,0	110,3
12,65	61,03	50,5	80,50		
18,3	64,11	60,15	85,35		

Wenig löslich in Alkohol. 1 g Kaliumbromid löst sich bei 15,5° in 4,5 ccm Alkohol von D = 0,941.

Bromkalium wird durch Mineralsäuren unter Entwicklung von Bromwasserstoff, der etwas Brom enthält, zersetzt. Unreines Bromkalium entwickelt mit Schwefelsäure neben Bromwasserstoff Schwefeldioxyd und Brom. Die Lösung von Kaliumbromid wird durch Hypochlorit zu Kaliumbromat oxydiert. Durch Zusammenschmelzen von Bromkalium mit Kieselsäure, Ton, Phosphorpentoxyd oder durch Erhitzen mit Schwefeltrioxyd entsteht Brom. Beim Schmelzen mit Kaliumchlorat bildet sich Kaliumbromat.

Verunreinigungen: Kaliumjodid, Kaliumchlorid, Pottasche und Ätzkali.

Verwendung: Kaliumbromid wird verwendet in der Photographie, in der Medizin und zur Herstellung von Bromverbindungen.

Deutschlands Außenhandel an Bromiden (Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Eisenbromid):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1906	120	228	643	1094
1907	121	193	655	1113
1908	187	280	507	809
1909	9,0	17	490	971
1910	6,4	12	317	634
1911	3,2	8	301	827
1912	1,5	4	370[1])	1179
1913	3,3	9	405	1444

[1]) auch Bromoform. Im Jahre 1913 wurden ausgeführt: Nach Großbritannien 89,0 t, nach Rußland 74,6 t, nach Japan 66,5 t.

Preise: Kaliumbromid
krist. DAV. . . . . . . kg M. 4,00.

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer A.G., Grünau (Mark); Chem. Fabrik von Heyden A.G., Radebeul bei Dresden; Deutsche

Solvay-Werke AG., Bernburg; E. Merck, Darmstadt; Saccharinfabrik AG. vorm. Fahlberg, List u. Co., Magdeburg-Südost; Salzbergwerk Neu-Staßfurt bei Staßfurt. Anlagen zur Herstellung von Bromsalzen richtet ein: F. A. Bühler, Berlin-Dahlem, Humboldtstraße 7.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie III.

Ed. Schenk.

Kaliumchlorat, chlorsaures Kalium; lat.: kalium chloricum; frz.: chlorate de potasse; engl.: chlorate of potash. Chem. Zus.: $KClO_3$. Mol.-Gew. 122,60. K_2O: 38,46%, Cl: 28,92%, O: 32,62%. Farblose, glänzende, monokline Tafeln oder Kristallblättchen von kühlend herbem und salpeterähnlichem Geschmack. Spez. Gew. 2,326. Spez. Wärme 0,1563. Schmp. 334°, Erstarrungspunkt 351°. Bildungswärme aus den Elementen: 95,86 kcal. Zersetzungswärme: + 11,0 kcal.

Kaliumchlorat ist in Wasser löslich. Lösungswärme —10,04 kcal.

100 T. Wasser lösen bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Kaliumchlorat:

Temp.	T. $KClO_3$	Temp.	T. $KClO_3$	Temp.	T. $KClO_3$
0°	3,33	24,4°	8,44	74,9°	35,40
13,3°	5,60	35,0°	12,05	104,8°	60,24
15,4°	6,03	49,1°	18,96		

Spez. Gewicht der wässrigen Lösungen von Kaliumchlorat:

Spez. Gew.	% $KClO_3$	Spez. Gew.	% $KClO_3$
1,007	1	1,039	6
1,014	2	1,045	7
1,020	3	1,052	8
1,026	4	1,059	9
1,033	5	1,066	10

Leichter löslich in verdünnter Essigsäure oder in Ammoniumnitratlösung; beim Einleiten von Ammoniakgas fällt aus der konz. wässrigen Lösung ein Teil des Salzes aus. Unlöslich in absolutem Alkohol.

Erhitzt man Kaliumchlorat über 352°, so entwickelt sich unter Aufschäumen Sauerstoff. Die Schmelze enthält, nachdem sie zähflüssig geworden ist, Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid. Beim weiteren Erhitzen findet Zersetzung auch des entstandenen Kaliumperchlorats in Kaliumchlorid und Sauerstoff statt. Bei Gegenwart von geringen Mengen von Metallsuperoxyden wie Mangansuperoxyd, Kobalttrioxyd (Co_2O_3), sowie von sauren Oxyden wie Vanadinsäure, Wolframsäure findet diese Zersetzung rascher und bei niedrigerer Temperatur statt. Mit den Oxyden des Kalziums, Bariums oder Bleis erhitzt bilden sich neben Kaliumchlorid die entsprechenden Superoxyde. Beim Erhitzen mit Chromoxyd entstehen Kaliumchromat, Chlor und Sauerstoff.

Kaliumchlorat ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit Schwefel, Phosphor, Kohle, Sägemehl, fein verteilten Metallen, Zucker und anderen org. Substanzen findet lebhafte Zersetzung, oft unter Explosion statt. Beim Erwärmen von Kaliumchlorat mit Jod findet fast völlige Umsetzung zu Kaliumjodat statt. Bei der Einwirkung von Jod auf die wässrige Lösung bilden sich Kaliumjodid, Chlor- und Jodsäure. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Eisenfeile findet lebhafte Oxydation des Eisens zu Eisenoxydhydrat statt.

Verunreinigungen: Eisen, Mangan, Tonerde, Kupfer, Kieselsäure, Kalziumchlorid und -hypochlorit.

Verwendung: Kaliumchlorat wird verwendet im Laboratorium zur Herstellung von Sauerstoff durch Erhitzen für sich oder mit etwas reinem Braunstein oder noch besser mit frisch gefälltem und geglühtem Eisenoxyd. Es dient zur Herstellung von Kaliumperchlorat durch Erhitzen, bis die dünnflüssige Schmelze zähe geworden ist und die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat. Die erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt. Im Zeugdruck dient es z. B. zur Herstellung von Anilinschwarz, in der Farbenindustrie zur Darstellung von Alizarin. Zur Herstellung von Buntfeuern in der Feuerwerkerei verwendet man: Für Rot: 40 T. Strontiumnitrat, 5 T. Kaliumchlorat, 2 T. Kohlenstoff, 13 T. Schwefel, oder: 24 T. Strontiumnitrat, 3 T. Kaliumchlorat, 8 T. Kuprosulfid, 8 T. Schwefel, 6 T. Quecksilberchlorür, 1 T. Schellack, oder: 56 T. Strontiumnitrat, 20 T. Kaliumchlorat, 24 T. Schwefel. Für Rosa: 23 T. Kalziumchlorid, 61 T. Kaliumchlorat, 16 T. Schwefel. Für Purpurrot: 23 T. Calciumkarbonat, 60 T. Kaliumchlorat, 16 T. Schwefel. Für Blau: 15 T. Ammoniumkupfersulfat, 28 T. Kaliumchlorat, 15 T. Schwefel, 15 T. Kaliumsulfat, 27 T. Kaliumnitrat, oder: 23 T. gebrannten Alaun, 61 T. Kaliumchlorat, 16 T. Schwefel.

Für Leuchtkugeln werden verwendet: Für Rot: 4 T. Strontiumnitrat, 3 T. Kaliumchlorat, 2 T. Milchzucker. Für Blau: 5 T. Bergblau, 12 T. Kaliumchlorat, 5 T. Schwefel, 1 T. Quecksilberchlorür. Für

Grün: 1 T. Bariumkarbonat, 6 T. Kaliumchlorat, 2 T. Schwefel. Für Violett: 1 T. Bergblau, 4 T. Strontiumnitrat, 9 T. Kaliumchlorat, 6 T. Schwefel, 1 T. Quecksilberchlorid. Für Gelb: 2 T. Natriumoxalat, 4 T. Kaliumchlorat, 1 T. Schellack, oder: 8 T. Natriumnitrat, 2 Tl. Schwefel, 1 T. Kohlenstoff, 1 T. Antimontrisulfid. Für Weiß: 9 T. Kaliumnitrat, 3 T. Schwefel, 2 T. Antimontrisulfid, oder: 70 T. Kaliumnitrat, 14 T. Schwefel, 10 T. Realgar, 12 T. Antimon, 1 T. Schellack.

Kaliumchlorat dient ferner zur Herstellung von Sprengstoffen (s. d. V, 8): Vigorit besteht z. B. aus 30 T. Nitroglyzerin, 9% Holzstoff, 5% Magnesiumkarbonat, 49% Kaliumchlorat und 7% Kaliumnitrat. In der Zündholzindustrie wird Kaliumchlorat verwendet zur Herstellung von Zündmassen. Für Sicherheitszündhölzer gebraucht man z. B. eine Masse aus 45—55 T. Kaliumchlorat, 5% Kaliumchromat, 15—16% Leim und Gummi als Bindemittel, etwa 5% gemahlenem Schwefel und 25—30% Füllstoff und Farbe (Zinkweiß, Glasmehl, Kreide, Caput mortuum) oder es werden gemischt z. B. 18 kg Kaliumchlorat, 1,6 kg Kaliumbichromat, 0,4 kg Schwefel, 1,8 kg Braunstein, 1 kg Eisenoxyd, 1 kg Umbra, 2 kg Glaspulver, 1 kg Leim und 4 kg Gummi arabicum.

Fur die Herstellung von Zündsätzen verwendet man z. B. für den Rhodanquecksilbersatz: 50,8% Kaliumchlorat, 49,2% Rhodanquecksilber, oder für Jagdpulver nach Malherbe: 54,8% Kaliumchlorat, 0,5% braunen Katechu, 0,8% Rotkohle, 28,5% Rhodanquecksilber und 15,4% Ferrozyanblei. Der Brandelsatz für Abziehzündröhrchen bei Geschützen besteht nach Alder (Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 1911, S. 246) aus:

33,1% Kaliumchlorat, chem. rein, feinst gemahlen,
33,1% Kaliumchlorat, techn. rein, körnig,
0,7% Gummi arabicum,
33,1% Schwefelantimon feinst zerrieben.

Ein Rhodanzündsatz besteht z. B. aus 50% Kaliumchlorat, 10% Rhodanblei und 40% Ferrozyanblei.

Ein Phosphorzündsatz nach Swoboda (DRP 166114) enthält:

55,0% Kaliumchlorat,
4,5% Kaliumbichromat,
4,0% roten Phosphor,
1,0% Kalialaun,
18,0% Bleihyposulfit
6,7% Schwefel
1,2% Eisenmennige,
8,0% Schwarzroggenmehl,
1,6% Korkstaub.

Nach R. Escales und A. Stettbacher, Initialexplosivstoffe, Leipzig, 1917, wird Kaliumchlorat für verschiedene Zündsätze in folgender Zusammensetzung verwendet:

	Knallquecksilber	Kaliumchlorat	Schwefel	Antimontrisulfid	Salpeter	Mehlpulver	Glaspulver
Aeltere Zündsätze für	100,0	—	—	—	50,0	60,0	—
Schwarzpulver	100,0	—	29,0	—	62,5	—	—
Neuere Zündsätze für	17,7	29,5	—	51,0	—	—	7,0
Schwarzpulver	70,0	60,0	—	120,0	—	—	—
Zündsätze für rauchloses	63,0	63,0	—	125,0	—	—	3,5
Pulver	52,0	63,0	—	125,0	—	—	4,0

Kaliumchlorat als Desinfektionsmittel s. d. 46.

Wirtschaftliches:

Deutschlands Außenhandel an Kaliumchlorat nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	2052	1088	1033	568
1906	2292	944	1335	734
1907	1615	937	1402	845
1908	1403	870	1164	708
1909	1301	845	1203	777
1910	1096	679	1329	797
1911	1160	742	1361	852
1912	774	495	1061	663
1913	704	436	1114	698

Eingeführt wurden im Jahre 1913 von Frankreich 213,5 t, von Schweden 94,5 t. Ausgeführt wurden nach Rußland 142,0 t, nach Japan 381,4 t.

Preise: Kaliumchlorat % kg M.

gereinigt, krist.	76,00
„ Pulver	78,00
chem. rein, krist. DAV.	94,00
„ „ Pulver DAV.	97,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a.M.; Chem. Fabrik Rhenania AG., Aachen; Chem. Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; Gehe u. Co. AG., Dresden; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; J. D. Riedel AG., Berlin-

Britz, Riedelstraße. Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall AG., Leopoldshall-Staßfurt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk,

Kaliumchlorid, Chlorkalium, „Digestivsalz"; lat.: kalium chloratum (sal digestivum); frz.: chlorure de potassium; engl.: chloride of potassium. Chem. Zus.: KCl. Mol.-Gew. 74,6. K: 52,48%, Cl: 47,52%. Farblose, luftbeständige Kristalle des regulären Systems, als Sylvin auch von weißer oder rötlicher Farbe. Spez. Gew. 1,995. Spez. Wärme: 0,171. Beim Erhitzen verknistert Kaliumchlorid wie Steinsalz und schmilzt bei 766°. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, glasartigen, kristallinischen Masse. Kaliumchlorid ist in der Glühhitze unzersetzt flüchtig. Bildungswärme aus K,Cl,aq 101,17 kcal.

In Wasser unter Wärmeabsorption löslich. Lösungswärme: —4,44 kcal. (18° C). 30 T. Kaliumchlorid in 100 T. Wasser erniedrigen die Temperatur um 12,6° C.

Löslichkeit von Kaliumchlorid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Mulder):

Temp.	100 T. Wasser lösen g	Temp.	100 T. Wasser lösen g
10	32,0	60	45,5
15	33,4	70	48,3
20	34,7	80	51,0
30	37,4	90	53,8
40	40,1	100	56,6
50	42,8		

Volumgewicht der Lösungen bei 15° C (Gerlach):

Vol.-Gew.	Proz. KCl	Vol.-Gew.	Proz. KCl
1,00650	1	1,09345	14
1,01300	2	1,10036	15
1,01950	3	1,10750	16
1,02600	4	1,11465	17
1,03250	5	1,12179	18
1,03916	6	1,12894	19
1,04582	7	1,13608	20
1,05248	8	1,14348	21
1,05914	9	1,15088	22
1,06580	10	1,15828	23
1,07271	11	1,16568	24
1,07962	12	1,17234	24,9
1,08652	13		

In absolutem Alkohol unlöslich. 1 g Kaliumchlorid löst sich bei 15,5° C in 88,6 ccm Alkohol von D = 0,941. Löslich in 20%iger Kaliumazetatlösung. Leitet man in die gesättigte Kaliumchloridlösung Salzsäure- oder Ammoniakgas ein, so fällt festes Salz aus.

Kaliumchlorid ist ein sehr beständiges Salz. Kieselsäure wirkt beim Erhitzen auf Rotglut kaum ein. Beim Glühen eines Gemenges von Kaliumchlorid mit Ton entweicht ziemlich viel Salzsäuregas. Mit Chromoxyd, Arsen-, Antimon-, Phosphorpentoxyd oder Schwefeltrioxyd erhitzt entweicht Chlor. Beim Überleiten von Röstgasen (Schwefeldioxyd und Sauerstoff) entstehen Kaliumsulfat und Chlor. Mit Schwefelsäure erhitzt bilden sich Kaliumsulfat und Salzsäuregas.

Verwendung: Kaliumchlorid dient zur Herstellung von anderen Kaliumverbindungen, z. B. von Kaliumnitrat, (Konversionssalpeter) durch Umsetzung von 95%igem Chilesalpeter mit 80%igem Kaliumchlorid bei geringem Natriumnitratüberschuß, von Kaliumchlorat durch Elektrolyse von Kaliumchlorid oder durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit Kalziumchlorat in Kochhitze und Abkühlung der Chloratlauge auf —10° C, von Kalialaun, Kaliumzyanid, Kaliumchromat und Kaliumbichromat, von Kaliumferro- und Kaliumferrizyanid. Zur Herstellung von Ätzkali und Chlor durch Elektrolyse mit oder ohne Diaphragma mit Anoden aus Retortenkohle, Schwefeleisen, Kalziumsilizid oder Platin, von Pottasche nach dem Leblanc-Prozeß oder nach dem Engelschen Verfahren durch Behandlung von Kaliumchlorid und Magnesiumoxyd oder Magnesiumkarbonat mit Kohlensäure, wodurch Kaliummagnesiumsulfat entsteht ($KHCO_3 . MgCO_3 . 4 H_2O$). Dieses wird durch Erhitzen mit Wasser auf 115° C im geschlossenen Gefäß in Pottasche, Magnesiumkarbonat und Kohlensäure zersetzt. Kaliumchlorid wird ferner in erheblichen Mengen als Düngemittel verwendet.

Der Absatz des Kalisyndikates stellte sich 1913 auf 11103694 Doppelzentner Reinkali im Werte von 192,1 Mill. M., im Jahre 1917 auf 10042814 Doppelzentner Reinkali im Werte von 230,6 Mill. M.

Deutschlands Produktion an Kaliumchlorid in Tonnen:

Jahr	Produktion	Wert in 1000 M.
1898	191 347	25 541
1899	207 506	27 205
1900	271 512	35 175
1901	294 666	35 129
1902	267 512	31 545
1903	280 248	34 140
1904	297 238	35 402
1905	373 177	44 456
1906	403 387	46 364
1907	473 138	53 108

Verbrauch von Kaliumchlorid:

Zur Herstellung von:	Im Inlande 1904	Im Inlande 1907	Im Inlande 1908	Im Auslande 1904	Im Auslande 1907	Im Auslande 1908
	dz zu 80 %	dz zu 80 %	dz zu 80 %	dz zu 80 %	dz zu 80 %	dz zu 80 %
Pottasche u. Ätzkali	551 745	728 589	784 253	8 898	44 319	44 392
Salpeter	182 652	209 366	201 584	262 480	207 099	207 365
Kaliumchromat	6 263	7 276	6 780	44 598	60 784	31 183
Kaliumchlorat	8 027	7 510	5 174	167 724	197 084	175 827
Alaun	—	—	—	5 311	5 344	4 805
Verschiedenen Erzeugnissen	61 615	70 553	54 019	52 569	41 296	47 504
Für landw. Zwecke	775	948	995	1 000 320	1 332 308	1 321 362
Summe	811 077	1 024 242	1 052 805	1 541 900	1 888 234	1 832 438

Nach Angaben des Kalisyndikates wurden zur Herstellung von Kaliumchlorat folgende Mengen 80%igen Kaliumchlorids (in t) verbraucht:

Jahr	Im Inland	Im Ausland
1895	9 060	
1900	13 727	
1902	741	15 756
1904	803	16 772
1905	729	17 427
1906	788	16 803
1907	751	19 708
1908	517	17 583

Verbrauch an 80%igem Kaliumchlorid zur Herstellung von Pottasche und Ätzkali:

Jahr	Im Inland	Im Ausland
1895	30 731	
1900	58 535	
1902	44 038	2331
1904	55 175	890
1905	62 033	3150
1906	62 890	2136
1907	72 859	4432
1908	78 425	4439

Deutschlands Außenhandel an Kaliumchlorid nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr in 1000 t	Einfuhr Wert in Mill. M.	Ausfuhr in 1000 t	Ausfuhr Wert in Mill. M.
1906	0,2	0,03	171,8	24,3
1907	0,1	0,02	173,7	25,2
1908	0,05	0,007	174,4	25,28
1909	0,06	0,008	219,87	31,361
1910	0,07	0,01	270,24	39,184
1911	0,03	0,004	329,73	49,399
1912	0,04	0,007	286,528	42,894
1913	0,015	0,002	393,320	58,280

Ausgeführt wurden im Jahre 1913: nach Belgien 13841,4 t, Frankreich 52758,7 t, Großbritannien 19091,7 t, Italien 7661,0 t, Niederlande 1218,6 t, Österreich-Ungarn 5377,3 t, Portugal 1641,7 t, Rußland 2678,5 t, Schweden 3310,3 t, Schweiz 1702,5 t, Spanien 14009,2 t, Brasilien 1362,5 t, Vereinigte Staaten 261113,7 t (z. T. aus 1912).

Preise: Kaliumchlorid % kg M.

(roh) 98 %	21,00
doppelt gereinigt, weiß	45,00
chem. rein	54,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft Deutsche Kaliwerke, Bernterode (Untereichsfeld); Aktiengesellschaft Kaliwerk Neu-Bleicherode, Bernterode (Untereichsfeld); Bergbaugesellschaft Teutonia AG., Wustrow (Hannover); Chemische Fabrik Carlshall, GmbH., Hannover; Chemische Fabriken Harburg-Staßfurt vorm. Thörl u. Heidmann AG., Harburg a. d. Elbe; Konkordia, chem. Fabrik auf Aktien, Leopoldshall-Staßfurt; Deutsche Solvay-Werke AG., Bernburg; Gewerkschaft Großherzog Wilhelm Ernst, Oldisleben; Gewerkschaft Kaiserroda, Tiefenort; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Kalisyndikat, GmbH., Berlin SW, Dessauerstr. 28/29; Kaliwerke Aschersleben, Aschersleben; Kaliwerke Salzdetfurth AG., Salzdetfurth; Kaliwerke Sollstedt, Gewerkschaft, Sollstedt; Mecklenburgische Kalisalzwerke, Jessenitz bei Lübtheen; Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Staßfurt; Staßfurter chem. Fabrik vorm. Vorster u. Grüneberg AG., Staßfurt.

Literatur:

J. Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit **1**.
Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumchromat, gelbes chromsaures Kali; lat.: kalium chromicum; frz.: chromate de potasse; engl.: chromate of potash. Chem. Zus.: K_2CrO_4. Mol.-Gew. 194,4. K_2O: 48,51 %, CrO_3: 51,49 %. Rhombische zitronengelbe Kristalle, die mit Kaliumsulfat isomorph sind. Spez. Gew. 2,691. Spez. Wärme 0,189. Beim Erhitzen färben sich die Kristalle vorübergehend morgenrot. Schmilzt unter heftigem Zerknistern bei 975°, wobei die gelbe Farbe in rot übergeht.

Kaliumchromat ist in Wasser unter Wärmeabsorption mit gelber Farbe löslich. Lösungswärme von K_2CrO_4 in 543 Mol. Wasser: — 5,254 kcal.

100 Teile Wasser lösen bei

Temp.	T. Salz	Temp.	T. Salz
0°	58,90	60°	71,02
10°	60,92	70°	73,04
20°	62,94	80°	75,06
30°	64,96	90°	77,08
40°	66,98	100°	79,10
50°	69,00		

Die gesättigte Lösung gefriert bei — 11,3° und siedet bei 718 mm Druck bei 104,2° C. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und besitzt kühlenden, anhaltend bitteren Geschmack. In Alkohol unlöslich.

Kaliumchromat wird beim Glühen nicht zersetzt. Beim Glühen mit Kohle entsteht Chromoxyd und Pottasche, mit Schwefel bilden sich Chromoxyd, Kaliumsulfat und Kaliumsulfid.

Kocht man die wässrige Lösung mit Schwefel, so wird Kaliumchromat vollständig zu Chromhydroxyd reduziert. Dabei entstehen Kaliumthiosulfat und Kaliumpolysulfide. Aus der wässrigen Lösung wird durch Bariumchlorid in Wasser unlösliches, gelbes Bariumchromat gefällt. Setzt man zur wässerigen Lösung Mineralsäuren, auch Essigsäure, so bildet sich Kaliumbichromat.

Verwendung: Kaliumchromat wird verwendet zur Herstellung von Barytgelb (Ultramaringelb) mit Bariumchlorid, von Chromgelb (s. d.), durch Fällung mit einem löslichen Bleisalz, am besten mit Bleiazetat, von Chromblau, durch Schmelzen eines Gemisches von Kaliumchromat, Kieselsäure und Flußspat, von Zinkgelb (Zinkchromgelb, Zinkchromat) durch Fällung einer Chromatlösung mit einer Zinksalzlösung. Kaliumchromat dient ferner zur Herstellung von Chromtinte, in der Färberei zum Nachbehandeln von Färbungen.

An Stelle von chromsaurem Kalium kann das billigere chromsaure Natrium verwendet werden.

Preise: Kaliumchromat
techn. Pulver . . . . . % kg M. 110,00
„ krist. . . . . . % „ „ 115,00
chem. rein, krist. . . . % „ „ 135,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden bei Hannover; Reimbold u. Strick, GmbH., Köln a. Rh.; Carl Neuhaus, GmbH., Elberfeld.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3.

Ed. Schenk.

Kaliumchromsulfat, Kaliumchromalaun, Chromalaun; lat.: alumen chromicum; frz.: alun de chrome; engl.: chrome alum. Chem. Zus.: $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$. Mol.-Gew. 499,7. K_2O: 9,45 %, Cr_2O_3: 15,31 %, SO_3: 32,02 %, H_2O: 43,22 %.

Große dunkelviolette bis schwarze Oktaeder, die an der Luft beständig sind. Spez. Gew. 1,8269. Spez. Wärme: 0,324. Die Kristalle verlieren über konz. Schwefelsäure den größten Teil des Kristallwassers und werden graulila. Sie schmelzen bei 61° zu einer grünen Flüssigkeit, die bei 100° alles Kristallwasser verliert. Nach dem Erhitzen auf 350° ist der kalzinierte Alaun in Wasser nahezu unlöslich.

Löslich in 6 T. kalten Wassers zu einer violetten Lösung.

Spez. Gew. und Gehalt der wässrigen Lösungen (Franz):

Spez. Gew.	g $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ in 100 g Lösung
1,0174	5
1,0342	10
1,0524	15
1,0746	20
1,1004	25
1,1274	30
1,1572	35
1,1896	40
1,2352	45
1,2894	50
1,3704	55
1,4566	60
1,5452	65
1,6362	70

In verdünnter Lösung ist Kaliumchromalaun in seine Komponenten gespalten. Die wässrige Lösung ist bei 80° grün

gefärbt und gibt beim Verdampfen eine graue Masse. Die Lösung reagiert sauer. Durch Eisenalaun läßt sich aus der wässrigen Lösung der gesamte Chromalaun ausfällen. Trägt man in die Chromalaunlösung Soda oder Chromhydroxyd ein, so erhält man haltbare basische Salze, die wie Chromalaun verwendet werden.

Verwendung: Chromalaun wird verwendet als Beize in der Färberei, ferner in der Mineralgerberei, zum Unlöslichmachen von Gummi und Leim, zur Herstellung wasserdichter Stoffe. Durch Umsetzung von Chromalaun mit Bleiazetat erhält man Chromazetat, das als Beize verwendet wird.

An Stelle von Chromalaun verwendet man auch das Chromsulfat.

Deutschlands Außenhandel an Chromalaun:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	24	5	2507	552
1906	17	4	2944	735

Preise: Chromalaun
techn. krist. . . . . . % kg M. 38,00
chem. rein, krist. . . . % „ „ 70,00

Bezugsquellen: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chem. Fabrik E. Stickelberger u. Co., Haltingen (Baden); Chemische Werke Guido Roth, GmbH., Strehla a. d. Elbe; Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; R. Wedekind u. Co., GmbH., Uerdingen (Niederrhein).

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chem. 3.
Ed. Schenk.

Kaliumferrizyanid, Ferrizyankalium, Kaliumeisencyanid, rotes Blutlaugensalz, rotes blausaures Kalium; lat.: kalium ferricyanatum; frz.: cyanure ferrique de potassium; engl.: Ferricyanide of potassium (Red prussiate of potassium). Chem. Zus.: $K_3Fe(CN)_6$. Mol.-Gew. 329,41. K: 35,65%, Fe: 16,97%, CN: 47,38%. In wasserfreiem Zustande dunkelrote, monokline Prismen vom spez. Gew. 1,849. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 40 g, bei 100° 77,5 g wasserfreies Salz.

1 T. Salz löst sich nach Wallace:

Bei Temp.	In T. Wasser	Bei Temp.	In T. Wasser
4,4°	3,03	37,8°	1,70
10,0°	2,73	100°	1,29
15,6°	2,54	104,4°	1,21

Spez. Gew. und Gehalt der wässrigen Lösungen bei 15° C (Schiff):

Vol.-Gew.	Proz. $K_3Fe(CN)_6$	Vol.-Gew.	Proz. $K_3Fe(CN)_6$
1,0051	1	1,0653	12
1,0103	2	1,0771	14
1,0155	3	1,0891	16
1,0208	4	1,1014	18
1,0261	5	1,1139	20
1,0315	6	1,1266	22
1,0370	7	1,1396	24
1,0426	8	1,1529	26
1,0482	9	1,1664	28
1,0538	10	1,1802	30

In absolutem Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung ist gelb gefärbt. Am Lichte wird Kaliumferrizyanid in wässriger Lösung teilweise zu Kaliumferrozyanid reduziert. In ähnlicher Weise wirkt Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von freiem Alkali.

Schwefelwasserstoff, Alkalisulfide, Natriumthiosulfat, Kaliumjodid reduzieren Kaliumferrizyanid unter Abscheidung von Schwefel oder Schwefeleisen, resp. Jod und Bildung von Eisensulfozyanid.

Ferrizyankalium ist giftig.

Verwendung: Kaliumferrizyanid dient zur Herstellung von Sauerstoff im Laboratorium durch Übergießen eines Gemenges von 2½ T. rotem Blutlaugensalz und 1 T. Bariumsuperoxyd mit Wasser. Zur Fabrikation von Turnbulls Blau fällt man eine Eisenoxydsalzlösung mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz. In der Photographie dient es zur Herstellung des nicht giftigen Farmerschen Blutlaugensalzabschwächers: 100 ccm Fixiernatronlösung (1 : 4) und 5—10 ccm rote Blutlaugensalzlösung (1 : 10). Kaliumferrizyanid wird weiter verwendet in der Färberei, beim Zeugdruck und in der analytischen Chemie.

Preise: Kaliumferrizyanid % kg M.
techn. 200,00
„ Pulver 220,00
chem. rein, krist. u. pulv. . . . 275,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Kunheim u. Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3.
Ed. Schenk.

Kaliumferrozyanid, Ferrozyankalium, Kaliumeisenzyanür, gelbes Blutlaugensalz, gelbes blausaures Kalium; lat.: kalium ferrocyanatum; frz.: cyanure ferreux de po-

tassium; engl.: ferrocyanide of potassium (yellow prussiate of potash). Chem. Zus.: $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$. Mol.-Gew. 422,61. K: 37,06%, Fe: 13,22%, CN: 36,93%, H_2O: 12,79%. Durchsichtige bis durchscheinende, zitronen- bis orangegelbe Kristalle von süßlich salzigem Geschmack. Spez. Gew. 1,86. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 22 g, bei 100° 75 g wasserfreies Salz.

Vol.-Gew. von wässrigen Lösungen bei 15° (Schiff):

Vol.-Gew.	Proz. $K_4Fe(CN)_6 3H_2O$	Proz. $K_4Fe(CN)_6$
1,0058	1	0,872
1,0116	2	1,744
1,0175	3	2,616
1,0234	4	3,488
1,0295	5	4,360
1,0356	6	5,232
1,0417	7	6,104
1,0479	8	6,976
1,0542	9	7,848
1,0605	10	8,720
1,0669	11	9,592
1,0734	12	10,464
1,0800	13	11,336
1,0866	14	12,208
1,0932	15	13,080
1,0999	16	13,952
1,1067	17	14,824
1,1136	18	15,696
1,1205	19	16,568
1,1275	20	17,440

Unlöslich in abs. Alkohol. 1 g Salz löst sich bei 15,5° in 570 ccm Alkohol von D = 0,941.

Beim Glühen wird Kaliumferrozyanid in Eisenkarbid, Kaliumzyanid und Stickstoff zersetzt. Durch Quecksilberoxyd in der Siedehitze wird es völlig zersetzt in Quecksilberzyanid und Eisenhydroxyd unter Abscheidung von met. Quecksilber. Konz. Schwefelsäure bildet beim Erwärmen Kalium-, Ammonium- und Ferrosulfat, wobei noch Kohlenoxyd entweicht. Durch Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Halogene, Ferrisalze wird Kaliumferrozyanid zu Kaliumferrizyanid oxydiert. Bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung entsteht Ferrizyankalium, Kaliumzyanid und Zyan.

Kaliumferrozyanid ist nicht giftig.

Verwendung: Kaliumferrozyanid dient zur Herstellung von Zyanverbindungen, z. B. von Blausäure durch Destillation mit mäßig starker Schwefelsäure, von Kaliumzyanid durch Schmelzen von 8 T. wasserfreiem Salz mit 3 T. geglühter Pottasche, von Berlinerblau durch Fällung einer Ferrisalzlösung mit Kaliumferrozyanid in der Siedehitze, von Kupferferrozyanid (Hatchetts Braun), von Kaliumferrizyanid, durch Elektrolyse der wässerigen Lösung, wobei die Oxydation durch den Sauerstoff an der Anode geschieht. In der Sprengstofftechnik dient Kaliumferrozyanid in Verbindung mit Kaliumchlorat, Nitraten und Zucker zur Herstellung von Sprengstoffen, sowie zur Herstellung von Zündsätzen. Es bewirkt hierbei Verlangsamung der Explosion. Zum Härten von Stahl bettet man z. B. die Stücke in Knochenpulver, das ein Gemisch von 300 g gelbem Blutlaugensalz, 250 g Kaliumzyanid und 400 g rotem Phosphor enthält. Das hellrot oder weißglühende Stück wird dann abgeschreckt (DRP 144810). In der analytischen Chemie dient Kaliumferrocyanid zum Nachweis von Eisen, Kupfer, Eiweiß und Alkaloiden.

An Stelle des Kaliumferrozyanids kann das billigere Natriumferrozyanid verwendet werden.

Deutschlands Erzeugung von Ferrozyankalium in t:

Jahr	t	Jahr	t
1888	1700	1898	1900
1889	1900	1899	1700
1890	1800	1900	1600
1891	1950	1901	1800
1892	2300	1902	2300
1893	2300	1903	2200
1894	1800	1904	2200
1895	2200	1905	2500
1896	2100	1906	2750
1897	2000		

Deutschlands Außenhandel in rotem und gelbem Blutlaugensalz nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1906	12	4	1015	893
1907	6	5	788	749
1908	2,8	3	807	771
1909	4,6	6	1076	913
1910	5,1	4	1191	1004
1911	6,7	5	1036	854
1912	12,4	12	1167	1031
1913[1])	77,4	85	2294,2	2343

[1]) einschließlich gelbes und rotes Natriumsalz.

Preise: Kaliumferrozyanid
techn. krist. . . . . . % kg M. 125,00
„ Pulver . . . . . % „ „ 135,00
chem. rein . . . . . . % „ „ 200,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chem. Produktenfabrik Pommerensdorf b. Stettin: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Industrie AG., Bochum; Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M.; Kunheim u. Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; E. Merck, Darmstadt; Staßfurter chemische Fabrik vorm. Vorster u. Grüneberg AG., Staßfurt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3. Ed. Schenk.

Kaliumhydroxyd, Ätzkali, Kalihydrat, Ätzstein; lat.: kalium hydratum, lapis causticus; frz.: potasse caustique; engl. oxide of potash hydrated; Kalilauge: lessive de potasse caustique, lye of caustic potash. Chem. Zus.: KOH. Mol.-Gew. 56,16. K_2O: 83,97 %, H_2O: 16,03 %. Weiße harte spröde Masse von faserigem oder strahligem Gefüge. Spez. Gew. 2,1. Schmilzt bei Rotglut zu einer farblosen Flüssigkeit. Bildungswärme: K, O, H = KOH + 103,17 kcal. 2K + H_2O = KOH + H_2 + 48,1 kcal.

Kaliumhydroxyd ist an feuchter Luft zerfließlich und in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löslich. 1 T. Kaliumhydroxyd wird von 0,5 T. Wasser gelöst. Lösungswärme von KOH in 260 Mol. Wasser: + 13,29 kcal.

Siedepunkte der wässrigen Kaliumhydroxydlösungen:

Spez. Gew.	Proz. K_2O	Siedep.
1,06	4,7	100,5
1,11	9,5	101,1
1,15	13,0	101,7
1,19	16,2	103,3
1,23	19,5	104,4
1,28	23,4	106,6
1,33	26,3	109,4
1,36	29,4	112,2
1,39	32,4	115,5
1,42	34,4	118,3
1,44	36,8	123,9
1,47	39,9	129,5

Die wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser, Kalilauge, ist bei höherer Konzentration von öliger Beschaffenheit. Sie schmeckt stark ätzend, bläut rotes Lackmuspapier und bräunt Kurkumapapier. Kühlt man die konz. Lösung ab, so scheiden sich Kristalle von KOH.2H_2O aus, die im Vakuum über konz. Schwefelsäure 1 Mol. Wasser abgeben und verwittern.

Volumgewichte der Lösungen von Kaliumhydroxyd bei 15° (Lunge):

Spez. Gew.	° Bé	100 Gew.-T. enthalten K_2O	100 Gew.-T. enthalten KOH	1 cbm enthält kg K_2O	1 cbm enthält kg KOH
1,007	1	0,7	0,9	7	9
1,014	2	1,4	1,7	14	17
1,022	3	2,2	2,6	22	26
1,029	4	2,9	3,5	30	36
1,037	5	3,8	4,5	39	46
1,045	6	4,7	5,6	49	58
1,052	7	5,4	6,4	57	67
1,060	8	6,2	7,4	66	78
1,067	9	6,9	8,2	74	88
1,075	10	7,7	9,2	83	99
1,083	11	8,5	10,1	92	109
1,091	12	9,2	10,9	100	119
1,100	13	10,1	12,0	111	132
1,108	14	10,8	12,9	119	143
1,116	15	11,6	13,8	129	153
1,125	16	12,4	14,8	140	167
1,134	17	13,2	15,7	150	178
1,142	18	13,9	16,5	159	188
1,152	19	14,8	17,6	170	203
1,162	20	15,6	18,6	181	216
1,171	21	16,4	19,5	192	228
1,180	22	17,2	20,5	203	242
1,190	23	18,0	21,4	214	255
1,200	24	18,8	22,4	226	269
1,210	25	19,6	23,3	237	282
1,220	26	20,3	24,2	248	295
1,231	27	21,1	25,1	260	309
1,241	28	21,9	26,1	272	324
1,252	29	22,7	27,0	284	338
1,263	30	23,5	28,0	297	353
1,274	31	24,2	28,9	308	368
1,285	32	25,0	29,8	321	385
1,297	33	25,8	30,7	335	398
1,308	34	26,7	31,8	349	416
1,320	35	27,5	32,7	363	432
1,332	36	28,3	33,7	377	449
1,345	37	29,3	34,9	394	469
1,357	38	30,2	35,9	410	487
1,370	39	31,0	36,9	425	506
1,383	40	31,8	37,8	440	522
1,397	41	32,7	38,9	457	543
1,410	42	33,5	39,9	472	563
1,424	43	34,4	40,9	490	582
1,438	44	35,4	42,1	509	605
1,453	45	36,5	43,4	530	631
1,468	46	37,5	44,6	549	655
1,483	47	38,5	45,8	571	679
1,498	48	39,6	47,1	593	706
1,514	49	40,6	48,3	615	731
1,530	50	41,5	49,4	635	756
1,546	51	42,5	50,6	655	779
1,563	52	43,6	51,9	681	811
1,580	53	44,7	53,2	706	840
1,597	54	45,8	54,5	731	870
1,615	55	47,0	55,9	754	902
1,634	56	48,3	57,5	789	940

Kaliumhydroxyd ist neben den selteneren Hydroxyden von Rubidium und Cäsium eine der stärksten Basen. Sie scheidet aus den Salzen der Erdalkalien und der Schwermetalle die entsprechenden Hydroxyde aus. Mit Säuren bildet Kaliumhydroxyd Salze, die fast alle in Wasser löslich sind. An der Luft zieht Kaliumhydroxyd neben Wasser auch Kohlensäure an und bildet damit Kaliumkarbonat. Mit Kieselsäure bzw. Borsäureanhydrid bildet es erst in der Rotglühhitze Verbindungen. Organische Stoffe werden zerstört und Fette verseift. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydroxyd tritt an der Anode Wasser und Sauerstoff, an der Kathode Kalium und etwas Wasserstoff auf.

Käufliches Ätzkali in harten Stangen enthält etwa 91,4% Kaliumhydroxyd und 8,6% überschüssiges Wasser. Gewöhnl. Verunreinigungen: Kalziumkarbonat, Eisenoxyd, Kaliumsuperoxyd, Pottasche, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kieselsäure, Tonerde, Natriumhydroxyd.

Verwendung: Kaliumhydroxyd dient im Laboratorium als Absorptionsmittel für Kohlensäure, zur Herstellung von sehr reinem Wasserstoff durch Erhitzen mit Kaliumformiat, zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten. Ferner zur technischen Herstellung von Oxalsäure, zur Gewinnung von Kaliseifen durch Erhitzen von Ölen und Fetten oder Ölsäure mit Kalilauge; auf 100 T. Fett verwendet man etwa 19 bis 21 T. Kaliumhydroxyd. Kaliumhydroxyd dient zum Entfärben von Baumwollsamenöl und Leinöl und zum Reinigen von pflanzlichen Fetten (Entfernung der freien Fettsäuren), ferner für Indigoschmelzen und als Ätzmittel.

Kaliumhydroxyd kommt wie Ätznatron in Blechtrommeln verpackt in den Handel.

Im Jahre 1908 erzeugte Deutschland etwa 40000 t Ätzkali.

Deutschlands Außenhandel in Ätzkali fest und flüssig nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	29	7	22 246	7786
1906	43	18	21 765	7618
1907	92	28	20 254	7089
1908	50	15	25 577	8767
1909	64	19	27 477	9483
1910	63	19	29 297	10254
1911	67	18	28 921	7434
1912	62	17	26 410	6090
1913	42	11	44 113	9344

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: von Frankreich 5,9 t, Schweden 27,8 t; ausgeführt wurden: nach Belgien 13411,1 t, Dänemark 3381,8 t, Frankreich 1001,7 t, Großbritannien 7013,8 t, Niederlande 7127,8 t, Norwegen 2080,7 t, Schweden 4237,6 t, Schweiz 1279,8 t, Vereinigte Staaten 3817,3 t.

Preise: Kalihydrat % kg M.

techn. geschm. (ca. 80%) in Eisentrommeln . . .	43,00—45,00
techn. (ca. 80%) in Eisentromm. in Brock. . . .	55,00
techn. (ca. 80%) in Eisentromm. Pulver	63,00
gerein., Ia weiß, in Stck.	110,00
„ „ „ in Pulver	110,00
chem. rein . . . . . . 1 kg M.	6,00
Kalilauge	
techn. 36° Bé.	28,00
„ 40° Bé.	32,00
„ 50° Bé.	36,00
(Elektrolytische Lauge)	
gereinigt, f. Molk., 31° Bé . . .	33,00
chem. rein, DAV. 17° Bé . . .	37,00
„ „ „ 36° Bé . . .	70,00
„ „ „ 40° Bé . . .	90,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin SO 36; Deutsche Solvay-Werke AG., Bernburg; Deutsche Wildermann-Werke chem. Fabriken GmbH., Mülheim a. d. Ruhr; Chem. Fabrik Buckau, Magdeburg; Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer AG., Grünau bei Berlin; Chem. Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumhypochlorit, Eau de Javelle; frz.: hypochlorite de potasse; engl.: hypochlorite of potash. Chem. Zus.: KOCl. Mol.-Gew. 90,36%. 100 T. enthalten 43,19% K, 39,14% Cl, 17,67% O.

Kaliumhypochlorit ist nur in wässriger Lösung bekannt. Infolge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft wird das Salz zersetzt, weshalb die Lösung nach unterchloriger Säure riecht. Bildungswärme für $3K_2O$ (gel.) + 6Cl = 3KOCl (gel.) + 3KCl (gel.) + 76,2 kcal. Neutralisationswärme

für Cl_2O (gelöst) + K_2O (gelöst) = 9,6 kcal. Die wässrige Lösung von Kaliumhypochlorit zerfällt beim Eindampfen in Kaliumchlorid und Kaliumchlorat. Sie wirkt besonders bei Zugabe von verdünnten Säuren durch Freiwerden der unterchlorigen Säure stark bleichend. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor.

Verwendung: Kaliumhypochlorit in wässriger Lösung (Eau de Javelle) dient zum Bleichen, z. B. von Palmöl, Baumwollsamenöl, Bienenwachs meist in Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Als Ersatz verwendet man meist die billigere Chlorsodalösung (Natriumhypochlorit, Eau de Labarraque). S. a. Desinfektionsmittel 44.

Preise: Kaliumhypochlorit, Lösung . . . . . . % kg M. 24,00
Natriumhypochlorit, Lösung . . . . . . „ „ 14,00
„ (19° Bé) . . „ „ 30,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden bei Hannover. Anlagen zur Herstellung von Hypochloriten für Bleich- und Desinfektionszwecke: Elektrolyser-Bau, Arthur Stahl, Aue im Erzgebirge.

Literatur:

E. Abel, Hypochlorite und elektrische Bleiche (Halle 1907).
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumjodid, Jokkalium; lat.: kalium jodatum; frz.: jodure de potassium; engl. jodide of potassium. Chem. Zus.: KJ. Mol.-Gew. 166,12. K: 23,57%, J: 76,43%. Durchsichtige bis weißlich getrübte Würfel oder Oktaeder von scharf salzigem, etwas bitterem Geschmack. Spez. Gew. 3,076. Spez. Wärme: 0,0819. Bildungswärme aus den Elementen: 80,13 kcal; Neutralisationswärme von HJ (gel.) und KOH (gel.) zu KJ (gel.) = 13,58 kcal. Beim Erhitzen auf 634° schmelzen die Kristalle. Kaliumjodid verdampft bei mäßiger Glühhitze. An feuchter Luft ist es durch den Gehalt von zerfließlichen Salzen wie Pottasche, Natriumjodid zerfließlich.

Kaliumjodid ist in Wasser leicht löslich. Lösungswärme: —5,11 kcal. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 140 g, bei 100° 209 g Kaliumjodid.

Löslichkeit in 100 T. Wasser (Mulder):

Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit
0	127,9	50	168
5	132,1	60	176
10	136,1	70	184
15	140,2	80	192
20	144,2	90	201
30	152,3	100	209
40	160,0	110	218

Vol.-Gew. und Prozentgehalt von Lösungen in Wasser (Kremers):

Proz.-Gehalt	Vol.-Gew.	Proz.-Gehalt	Vol.-Gew.
5	1,038	35	1,331
10	1,078	40	1,396
15	1,120	45	1,469
20	1,166	50	1,546
25	1,218	55	1,636
30	1,271	60	1,734

Wenig löslich in Alkohol. 1 g Kaliumjodid löst sich bei 15,5° C in 1,60 ccm Alkohol von D = 0,941. 100 T. absoluten Alkohols lösen bei 13,5° C 2,5 T. Kaliumjodid.

Gegen chemische Agenzien und gegen Hitze ist Kaliumjodid weniger beständig als Kaliumchlorid oder Kaliumbromid. Beim Schmelzen unter Luftzutritt findet Jodabscheidung statt und die wässrige Lösung der Schmelze reagiert alsdann alkalisch. Beim Glühen mit sauren Oxyden bilden sich die entsprechenden Kaliumsalze, wobei alles Jod frei wird. Beim Schmelzen mit Salpeter, Kaliumchlorat oder Bariumsuperoxyd wird es teilweise zu Jodat oxydiert. Kaliumjodid wird mit starker Schwefelsäure zu Kaliumsulfat und Jod zersetzt, wobei die Schwefelsäure z. T. zu schwefliger Säure reduziert wird. Aus der Lösung scheidet Wasserstoffsuperoxyd Jod aus, ebenso rauchende Salpetersäure und salpetrige Säure in saurer Lösung. Das aus der wässrigen Lösung mit Chlor anfänglich ausgeschiedene Jod löst sich wieder unter Bildung von Kaliumchlorid-Chlorjod.

Verunreinigungen: Pottasche, Kaliumsulfat, Kaliumjodat, Kaliumchlorid, Blei.

Verwendung: Kaliumjodid wird verwendet in der Medizin, in der Photographie und zur Herstellung von Jodoform durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Kaliumjodid mit Azeton oder durch Elektrolyse einer 60° heißen Lösung von 10 T. Kaliumjodid, 5 T. Natriumkarbonat und 20 T. Alkohol in 100 T. Wasser bei einer

Anodendichte von 1 A auf 1 qdm (Elbs und Herz, Z. Elektroch. 1897, 4, 113). Als Ersatz für Kaliumjodid für medizinische Zwecke dient Rubidiumchlorid.

Deutschlands Außenhandel in Kaliumjodid und Jodpräparaten:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1906	18	298	168	2402
1907	7,5	124	146	2555
1908	6,7	111	128	2219
1909	3,9	64	122	2153
1910	8,3	137	124	2205
1911	13,2	218	133	2272
1912	10,6	212	141 [1]	2830
1913	13,2	304	160 [1]	3723

[1]) auch Jodoform.

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: von Großbritannien 2,1 t, von Japan 8,7 t; in demselben Jahre wurden ausgeführt: nach Großbritannien 16,6 t, nach Italien 13,1 t, nach Holland 12,4 t, nach Österreich-Ungarn 14,7 t, nach Rußland 53,1 t, nach Brasilien 5,9 t.

Preise: Kaliumjodid
krist. rein, DAV. . . . 1 kg M. 27,00

Bezugsquellen: C. F. Boehringer Söhne, Mannheim-Waldhof; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer AG., Grünau bei Berlin; Byck-Guldenwerke chem. Fabrik Aktiengesellschaft, Berlin NW 7; Gehe u. Co, Aktiengesellschaft Dresden-N; E. Merck, Darmstadt; Morgenstern, Bigot u. Co., Hamburg; Saccharinfabrik AG. vorm. Fahlberg, List u. Co., Magdeburg-Südost; Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co., GmbH., Frankfurt a. M. Anlagen zur Herstellung von Jodsalzen richtet ein: F. A. Bühler, Berlin-Dahlem, Humboldtstraße 7.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumkarbonat, kohlensaures Kalium, Pottasche; lat.: kalium carbonicum, alkali vegetabile fixum; frz.: carbonate de potasse; engl.: carbonate of potash. Chem. Zus.: K_2CO_3. Mol.-Gew. 138,3. K_2O: 68,19%, CO_2: 31,81%. Weißes körniges Pulver vom spez. Gew. 2,264. Schmp. 1200°, Erstarrungspunkt 832°. Spez. Wärme: 0,21623. Bildungswärme K_2O, CO_2 = + 184,13 kcal. Neutralisationswärme von CO_2 (gel.) und 2 KOH (gel.) = + 20,2 kcal. An feuchter Luft zu einer glashellen öligen Flüssigkeit (Weinsteinöl) leicht zerfließlich. Geschmack alkalisch, wenig ätzend, Reaktion stark alkalisch.

In Wasser ist Pottasche sehr leicht löslich. Lösungswärme + 6,49 kcal.

Löslichkeit in Wasser (Mulder):

Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit
0°	89,4	80°	140
10°	109	90°	147
20°	112	100°	156
30°	114	110°	167
40°	117	120°	181
50°	121	130°	196
70°	133	135°	205,5

Spez. Gew. und Gehalt bei 15° C (nach Lunge):

Spez. Gew.	°Bé	Proz. K_2CO_3	1 cbm enthält K_2CO_3 kg
1,007	1	0,7	7
1,014	2	1,5	15
1,022	3	2,3	23
1,029	4	3,1	32
1,037	5	4,0	41
1,045	6	4,9	51
1,052	7	5,7	60
1,060	8	6,5	69
1,067	9	7,3	78
1,075	10	8,1	87
1,083	11	9,0	97
1,091	12	9,8	107
1,100	13	10,7	118
1,108	14	11,6	129
1,116	15	12,4	138
1,125	16	13,3	150
1,134	17	14,2	161
1,142	18	15,0	171
1,152	19	16,0	184
1,162	20	17,0	198
1,172	21	18,0	211
1,180	22	18,8	222
1,190	23	19,7	234
1,200	24	20,7	248
1,210	25	21,6	261
1,220	26	22,5	275
1,231	27	23,5	289
1,241	28	24,5	304
1,252	29	25,5	319
1,263	30	26,6	336
1,274	31	27,5	350
1,285	32	28,5	366
1,297	33	29,6	384
1,308	34	30,7	402
1,320	35	31,6	417
1,332	36	32,7	436
1,345	37	33,8	455
1,357	38	34,8	472

Spez. Gew.	° Bé	Proz. K_2CO_3	1 cbm enthält K_2CO_3 kg
1,370	39	35,9	492
1,383	40	37,0	512
1,397	41	38,2	534
1,410	42	39,3	554
1,424	43	40,5	577
1,438	44	41,7	600
1,453	45	42,8	622
1,468	46	44,0	646
1,483	47	45,2	670
1,498	48	46,5	697
1,514	49	47,7	722
1,530	50	48,9	748
1,546	51	50,1	775
1,563	52	51,3	802

Löslich in Glyzerin, unlöslich in absolutem Alkohol. 1 g Pottasche löst sich bei 15,5° C in 1 ccm Alkohol von D = 0,941.

Pottasche bildet mit Wasserdampf in der Glühhitze ziemlich leicht Kaliumhydroxyd und Kohlensäure; in ähnlicher Weise wird es beim Überleiten von Wasserstoff zersetzt. Durch Kohlenstoff wird Kaliumkarbonat in der Weißglühhitze zu met. Kalium reduziert. Durch Kohlenoxyd findet keine Veränderung statt.

Verunreinigungen: Kieselsäure, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat.

Verwendung: Pottasche dient zur Herstellung anderer Kaliumverbindungen, z. B. zur Gewinnung von Kaliumzyanid durch Überleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Pottasche und Kohle, oder durch Umsetzung von Kalziumzyanamid mit Pottasche, oder nach Siepermann (DRP 51260 u. 51562) durch Überleiten von Ammoniak über ein hellrotglühendes Gemenge von Pottasche mit Holzkohle. Ferner wird Pottasche verwendet zur Herstellung von Blutlaugensalz, chromsaurem Kali, von Ätzkali durch Umsetzen der kochenden Lösung mit gebranntem Kalk, von metallischem Kalium durch Schmelzen mit Kohlenstoff, Aluminium oder Magnesium, von Kaliumoxalat durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumformiat mit Pottasche (DRP 111078), von Salizylsäure nach Marasse durch Einwirkung von Kohlensäure unter Druck und bei 130 bis 160° C auf ein Gemenge von 1 T. Phenol und 3 T. Pottasche. Zur Herstellung von Kaliseifen verseift man Fette mit Pottasche im Autoklaven oder die freien Fettsäuren mit Pottasche, meist mit nachfolgendem Zusatz von Kartoffelmehlgelatine. Für die Fabrikation von Kaliwasserglas verschmilzt man 45 T. reinen Quarzsand mit 30 T. Pottasche und 25 T. Holzkohle, für böhmische Gläser (Kaligläser) verwendet man z. B. ein Gemenge von 100 kg Sand, 60 kg gereinigter Pottasche und 20 kg kohlensauren Kalk. Pottasche findet weitere Anwendungen in der Färberei, Bleicherei, Wollwäscherei, sowie in der Photographie.

Deutscher Außenhandel in Pottasche nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	1693	491	11963	4187
1906	2099	567	12546	4140
1907	2304	668	13314	4527
1908	1773	532	13062	4553
1909	1750	534	13828	4898
1910	2366	698	13210	4623
1911	2616	774	14584	5247
1912	2321	673	12940	4577
1913	2760	787	16271	5529

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: aus Österreich-Ungarn 2245,5 t, aus Rußland 416,9 t; ausgeführt wurden: nach Belgien 496,3 t, nach Dänemark 550,7 t, nach Frankreich 1111,9 t, nach Großbritannien 2513,7 t, nach Italien 410,9 t, nach Holland 792,7 t, nach Schweden 882,1 t, nach den Vereinigten Staaten 7833,9 t.

Preise: Kaliumkarbonat
gereinigt, 90—92% . . % kg M. 44,00
„ 99,5% . . . % „ „ 60,00
rein, DAV. . . . . . . % „ „ 70,00

Bezugsquellen: Joh. A. Benckiser, Ludwigshafen a. Rh.; Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer AG., Grünau (Mark); Deutsche Wildermann-Werke, chem. Fabriken, GmbH., Mülheim a. Rh.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumnatriumtartrat, Natronweinstein, Seignettesalz, Rochellesalz: lat.: kalionatrium tartaricum, tartarus natronatus; frz.: tartrate de soude et de potasse; engl.: tartrate of potash and soda (Rochelle salt). Chem. Zus.: $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$. Mol.-Gew. 282,4. K_2O: 16,71%, Na_2O: 11,05%, C: 17,00%, H: 4,25%, O: 50,99%. Große, wasserhelle, 4—16seitige rhombische Säulen, die an der Luft nur oberflächlich verwittern. Geschmack kühlend und schwach

salzig. Spez. Gew. 1,79. Beim Erhitzen auf 70—80° C schmelzen die Kristalle zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit. Nach dem Erkalten bleibt die geschmolzene Masse noch einige Zeit flüssig. Gießt man sie in Wasser, so bleibt sie noch eine gewisse Zeit weich und fadenziehend. Beim stärkeren Erhitzen bräunt sich die Masse und wird allmählich schwarz unter Bildung von Kohlenstoff, Pottasche und Soda.

Die festen Kristalle drehen die Polarisationsebene um 13,5°. Spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 29,67$. Molekulares Drehungsvermögen $[M]_D = 62,34$.

Seignettesalz ist in Wasser leicht löslich. Die Kristalle lösen sich

bei 3° in 3,3 T. Wasser
„ 11° „ 2,4 „ „
„ 26° „ 1,5 „ „

Spez. Gew. der Lösungen von Seignettesalz in Wasser:

Spez. Gew.	Proz. $KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$
1,025	5
1,078	15
1,134	25
1,193	35
1,255	45
1,321	55

Verwendung: Dient in der Lederindustrie zum Entgerben von Chromlederabfällen, um sie für die Leimbereitung geeignet zu machen (Z. angew. Ch. Ref. 1917, S. 403). In der Medizin, für analytische Zwecke zur Herstellung von Fehlingscher Lösung, z. B. zum Titrieren von Zuckerlösungen.

Lösung I: 173 g Seignettesalz und 50 g Ätznatron in 500 ccm Wasser;

Lösung II: 34,64 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser.

5 ccm Lösung I und 5 ccm Lösung II = 10 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen 0,05 g Traubenzucker = 0,0475 g Rohrzucker.

Preise: Seignettesalz
krist., DAV. . . . . . % kg M. 156,00
Pulver . . . . % „ „ 161,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der I. Österreichischen Ceresin-Fabrik H. Ujhely u. Co. Nachf., Wien I; C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh.; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Budenheim, Ludwig Utz, Mainz; Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Cie., Wiesbaden; Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M.; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumnitrat, Kalisalpeter, Konversionssalpeter, prismatischer Salpeter; lat.: kalium nitricum, nitrum; frz.: nitrate de potasse; engl.: nitrate of potash. Chem. Zus.: KNO_3. Mol.-Gew. 101,16. K_2O: 46,61 %, N_2O_5: 53,39 %. Prismatische rhombische Kristalle oder kristallinisches Pulver vom spez. Gew. 2,648. An der Luft beständig. Schmp. 342°. Erstarrungspunkt 338°. Spez. Wärme 0,232. Bildungswärme aus den Elementen: + 119,48 kcal. Neutralisationswärme $HNO_3 + KOH = + 27,54$ kcal. Geschmack kühlend salzig. Kalisalpeter wirkt in größeren Dosen giftig. Kalisalpeter ist in Wasser löslich. Lösungswärme — 8,52 kcal.

Löslichkeit in Wasser (Mulder):

Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit
0°	13,3	65°	124
5°	17,1	70°	139
10°	21,1	75°	155
15°	26,0	80°	172
20°	31,2	85°	189
25°	37,3	90°	206
30°	44,5	95°	226
35°	54,0	100°	247
40°	64,0	105°	272
45°	74,0	110°	301
50°	86,0	114°	326
55°	98,0	114,1°	327,2
60°	111,0	ges.	

Vol.-Gew. der wässrigen Lösungen bei 15° C (Gerlach):

Vol.-Gew.	Proz. KNO_3	Vol.-Gew.	Proz. KNO_3
1,00641	1	1,07905	12
1,01283	2	1,08596	13
1,01924	3	1,09296	14
1,02566	4	1,09977	15
1,03207	5	1,10701	16
1,03870	6	1,11426	17
1,04534	7	1,12150	18
1,05197	8	1,12875	19
1,05861	9	1,13599	20
1,06524	10	1,14361	21
1,07215	11		

Die gesättigte Lösung enthält bei 18° in 100 T. Wasser 29,45 g Kaliumnitrat. In absolutem Alkohol unlöslich. 1 g Kaliumnitrat löst sich bei 15,5° C in 24 ccm Alkohol von D = 0,941. Löslich in verdünnter

Salpetersäure und Kaliumazetatlösung. 1 g Kalisalpeter ist in 10 g Glyzerin vom spez. Gew. 1,225 löslich. Beim Einleiten von Ammoniakgas in die konz. wässrige Lösung wird ein Teil des Salpeters ausgefällt.

Erhitzt man den Kalisalpeter über seine Schmelztemperatur hinaus, so entweicht zunächst Sauerstoff, bei höherer Temperatur auch Stickstoff und es hinterbleiben Kaliumnitrit und Kaliumoxyd. In geschmolzenem Zustand ist daher der Kalisalpeter ein kräftiges Oxydationsmittel. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird ihm ebenfalls unter Bildung von Kaliumnitrit Sauerstoff entzogen. Zinnchlorür reduziert Kaliumnitrat zu Hydroxylamin und Ammoniak. Starke Säuren wie Schwefelsäure und in der Hitze nicht flüchtige Säuren wie Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure machen aus dem Salpeter die Salpetersäure beim Erwärmen frei.

Verunreinigungen: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumnitrat und Kaliumnitrit, in geringen Mengen oft auch Jod, Chlorat und Kieselsäure.

Der reine Konversionssalpeter enthält etwa 99,8% KNO_3.

Verwendung: Kaliumnitrat dient zur Herstellung von Schieß- und Sprengpulvern. Gewehr- und Geschützpulver besteht aus 74 T. Kalisalpeter, 10 T. Schwefel und 16 T. Kohle; Jagdpulver aus 78 T. Kalisalpeter, 10 T. Schwefel und 12 T. Kohle; Sprengpulver aus 70 T. Kalisalpeter, 14 T. Schwefel und 16 T. Kohle, oder 66% Kalisalpeter, 12,5% Schwefel und 21,5% Kohle. Braunes, prismatisches Köln-Rottweiler Militärpulver besteht aus 79% Kalisalpeter, 18% Holzkohle und 3% Schwefel. Wittenberger Wetterdynamit ist ein Gemenge, bestehend aus 25% Nitroglyzerin, 34% Kaliumnitrat, 38,5% Roggenmehl, 1% Holzmehl, 1% Bariumnitrat und 0,5% Natriumbikarbonat. — In der Feuerwerkerei verwendet man Kalisalpeter zur Erzeugung von Sprühfeuer, z. B. 16 T. Mehlpulver, 12 T. Kalisalpeter, 3 T. Kohlenstoff, 3 T. Schwefel und 12 T. grobe Gußeisenbohrspäne, oder 16 T. Mehlpulver, 8 T. Kalisalpeter, 3 T. Schwefel und 8 T. Zinkfeilspäne, oder 16 T. Mehlpulver, 10 T. Kalisalpeter, 2 T. Schwefel und 10 T. Kupferfeilspäne. Als Treibsatz für Raketen dient z. B. ein Gemenge von 16 T. Kalisalpeter, 4 T. Schwefel und 9 T. grobem Kohlenpulver. Kalisalpeter dient zur Herstellung von Kaliumnitrit durch Schmelzen mit Blei oder Kupferdrehspänen oder nach DRP 117298 durch Überleiten von möglichst luftfreier schwefliger Säure über ein bis fast zur Sinterung erhitztes Gemenge von Kalisalpeter mit Erdalkalioxyd oder Erdalkalikarbonat, ferner zur Herstellung von Schwefelsäure und Salpetersäure. Er wird verwendet als Oxydations- und Flußmittel bei Metallarbeiten, als Zusatz bei Schmelzoperationen, zum Frischen von Eisen (Verfahren von Heaton), dann für die Fabrikation von Knallpulvern und zum Konservieren von Fleisch.

Jurisch berechnet die Produktion an Konversionssalpeter nach den Berichten des Kalisyndikats wie folgt:

Jahr	Staßfurter Kaliumchlorid (80 %) auf der Erde zu Salpeter verbraucht: Menge t	der Gesamtproduktion %	davon in Deutschland %	Konversionssalpeter fabriziert (berechnet): Menge überhaupt t	Menge in Deutschland allein t
1880	27 610	28,51	46,1	28 173	12 988
1885	44 889	41,85	51,9	45 805	23 773
1890	47 174	35,00	51,8	49 657	25 722
1895	38 983	28,81	46,4	41 034	19 033
1900	40 203	21,41	40,0	42 319	16 924
1905	44 830	17,60	44,3	47 189	21 974

Natronsalpeter dazu verbraucht (berechnet)

Jahr	auf der Erde: Menge t	des Exportes aus Südamerika %	in Deutschland: Menge t	des Importes %
1880	26 483	11,75	12 209	22,16
1885	42 141	9,60	21 871	13,96
1890	46 181	4,50	23 921	6,95
1895	38 162	3,09	17 701	3,85
1900	39 356	2,69	15 739	3,24
1905	43 886	2,69	20 436	3,77

Deutschlands Außenhandel in Kalisalpeter nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1908	2200	968	10 643	4683
1909	2853	1241	12 475	5437
1910	1979	861	14 727	6406
1911	2114	867	16 430	6712
1912	597	251	14 197	5967
1913	402	175	16 058	6985

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: aus Belgien 296,3 t, aus Großbritannien 60,7 t; im selben Jahre wurden ausgeführt: nach Dänemark 633,1 t, Großbritannien 7515,6 t, Italien 522,8 t, Holland 433,0 t, Portugal 313,4 t, Schweden 322,4 t, Schweiz 244,6 t, Spanien 1069,5 t, China 395,3 t, Japan 822,3 t, Brasilien 859,2 t, Kanada 383,0 t, Brit. Westindien 369,5 t, Mexiko 473,1 t.

Preise: Kaliumnitrat % kg M.
raffiniert . . . . 48,00—50,00
chem. rein, krist., DAV. . . 80,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chem. Produktenfabrik Pommerensdorf bei Stettin; Arthur Barth, Hamburg, Luisenhof; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Billwärder vorm. Hell u. Sthamer AG., Hamburg; Chem. Fabriken Harburg-Staßfurt, vorm. Thörl u. Heidtmann AG., Harburg a. d. Elbe; Chem. Fabrik Kalk, GmbH. Kalk bei Köln; Chem. Werke vorm. H. u. E. Albert, Biebrich a. Rh.; Deutsche Salpeterwerke Fölsch u. Martin Nachf. AG., Hamburg I; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Hamburger Salpeterfabrik E. Eger, Harburg a. d. Elbe; Salpeterwerke Augusta Viktoria AG., Bremen; Salpeterwerke Gildemeister AG., Bremen; Traine u. Hellmers, Köln a. Rh. Anlagen zur Herstellung von Konversionssalpeter richtet ein: F. A. Bühler, Berlin-Dahlem, Humboldtstraße 7.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumoxalate, 1. Neutrales Kaliumoxalat; lat.: kalium oxalicum; frz.: oxalate de potasse; engl. oxalate of potash. Chem. Zus.: $K_2C_2O_4 . H_2O$. Mol.-Gew. 184,4. K_2O: 51,19, C_2O_3: 39,05%, H_2O: 9,76%. Luftbeständige rhombische Kristalle von kühlend bitterem Geschmack. Spez. Gew. 2,08. Kaliumoxalat ist in Wasser löslich.

Spez. Gew. der Lösungen bei 17,5° C:

Spez. Gew.	Proz. $K_2C_2O_4 . H_2O$	Spez. Gew.	Proz. $K_2C_2O_4 . H_2O$
1,0067	1	1,0977	15
1,0134	2	1,1306	20
1,0337	5	1,1638	25
1,0656	10		

Beim Erhitzen werden die Kristalle zunächst undurchsichtig, bei Luftabschluß gelinde geglüht zerfallen sie in Pottasche und Kohlenoxyd. Mit Bariumoxyd erhitzt, entsteht neben Kohlenoxyd Bariumkarbonat. Konz. Schwefelsäure entwickelt beim Erhitzen gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Kaliumoxalat nicht ein, bei 40—50° wird es unter reichlicher Bildung von reiner Kohlensaure und Kaliumbromid zersetzt. Die wässrige Lösung wird durch Platinmohr in Pottasche umgewandelt. Aus der wässrigen Lösung wird durch lösliche Kalziumsalze Kalziumoxalat gefällt, das in Essigsäure und Ammoniumchloridlösung unlöslich ist. Kaliumoxalat zersetzt sich mit Kaliumferrizyanid im Lichte sehr schnell. Es wirkt giftig.

Verwendung: Kaliumoxalat dient zur Herstellung des Oxalatentwicklers in der Photographie. Lösung I enthält in 1000 ccm Wasser 300 g neutr. Kaliumoxalat. Lösung II in 300 ccm dest. Wasser: 100 g Eisenvitriol, 5 Tropfen chem. reiner Schwefelsäure oder an deren Stelle 1 g Weinsäure oder Zitronensäure. Zum Entwickeln gießt man 1 Raumteil von Lösung II in 3—4 Raumteile von Lösung I (F. Schmidt, Kompendium der prakt. Photographie, Leipzig, 11. Aufl. S. 140).

Preise: Kaliumoxalat
neutr., rein . . . . . % kg M. 106,00
„ „ Pulver . „ „ „ 120,00
„ chem. rein. . . 1 kg M. 5,50

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Rudolph Koepp u. Co., Östrich (Rheingau); E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 3.

Ed. Schenk.

2. Kaliumbioxalat, saures oxalsaures Kali, Kleesalz, Sauerkleesalz; lat.: kalium bioxalicum, sal acetosella; frz.: bioxalate de potasse; engl. bioxalate of potash. Chem. Zus.: $KHC_2O_4 . H_2O$. Mol.-Gew. 146,2.

K_2O: 32,28 %, C_2O_3: 49,25 %, H_2O: 18,47 %. Luftbeständige, farblose, rhombische Kristalle von saurem und bitterem Geschmack. Spez. Gew. 2,03. Giftig. Löslich in 25 T. kaltem und 14 T. heißem Wasser. 100 ccm Wasser lösen bei 15° C 2,5, bei 100° C 10 g wasserfreies Salz. Bei der trockenen Destillation bis 260° entstehen neutr. Kaliumoxalat, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, über dieser Temperatur Oxalsäure, Ameisensäure. Der Rückstand ist Pottasche. Das Kleesalz des Handels enthält $KH_3(C_2O_4)_2 . 2 H_2O$ (s. u.). Wird öfters mit Weinsäure verfälscht.

Verwendung: Wie Oxalsäure.

Preis: Kaliumbioxalat

techn. (Kleesalz), krist.	% kg	M.	95,00
„ „ Pulver	„	„	100,00
chem. rein, krist.	„	„	160,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rößler u. Co., Frankfurt a. M.; Rudolph Koepp u. Co., Östrich (Rheingau); E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chem. 3.

3. Kaliumtetroxalat, lat. kalium tetroxalicum. Chem. Zus.: $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2H_2O$. Mol.-Gew. 254,2. K_2O: 18,57 %, C_2O_3: 56,65 %, Konstitutionswasser 10,62 %, Kristallwasser 14,16 %. Trikline, an der Luft beständige Kristalle von stark saurem Charakter. Spez. Gew. 1,849. In Wasser schwer löslich. 1 T. Salz löst sich in 55,25 T. Wasser von 13° C. Beim Erhitzen destilliert Wasser mit etwas Oxalsäure ab, wobei teilweise Zersetzung in Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd stattfindet. Der Rückstand besteht aus Pottasche. Beim Digerieren mit Alkohol zerfällt das Salz in Kaliumbioxalat und Oxalsäure.

Verwendung: Wird an Stelle von Oxalsäure als Titersubstanz in der analytischen Chemie verwendet.

Preise: Kaliumtetroxalat

krist.	% kg	M.	106,00
chem. rein	1	„ „	5,00

Bezugsquellen: E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chem. 3.

Eduard Schenk.

Kaliumperchlorat, perchlorsaures, überchlorsaures kalium, lat.: kalium perchloricum; frz.: perchlorate de potasse; engl.: perchlorate of potash. Chem. Zus.: $KClO_4$. Mol.-Gew. 138,59. KCl: 53,82 %, O: 46,18 %. Säulenförmige, wasserhelle, rhombische Kristalle von schwach salzig-kühlendem Geschmack und neutraler Reaktion. Spez. Gew. 2,54. Schmp. 610°. Bildungswärme aus den Elementen: 112,5 kcal. Neutralisationswärme von $HClO_4$ und KOH: 14,25 kcal. Wärmetönung beim Zerfall von $KClO_3$ in $KClO_4$ und KCl: 63 kcal. Spez. Wärme 0,190. Kaliumperchlorat ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Lösungswärme — 12,13 kcal. Löslich in 65 T. Wasser von 15° C, in 88 T. Wasser von 10° C, in 5½ T. Wasser von 100° C. 100 T. Wasser lösen bei gewöhnl. Temperatur 1,667 T., 100 T. siedendes Wasser lösen 18,18 T. Kaliumperchlorat. In Kaliumhydroxyd, Ammoniumazetat- und Ammoniumchloridlösung und Essigsäure sehr wenig löslich; in Ammoniak, Salzsäure und Ammoniumnitrat löslicher als in Wasser. Fast unlöslich in absolutem Alkohol.

Kaliumperchlorat zerfällt beim Erhitzen der Schmelze bei 400° besonders bei Gegenwart von Braunstein vollständig in Kaliumchlorid und Sauerstoff. Mit Schwefelsäure auf 140° C erhitzt bildet sich Perchlorsäure. Kaliumperchlorat ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Verwendung: Kaliumperchlorat dient als Ersatz für Kaliumchlorat, da es stärker oxydierend wirkt und weniger gefährlich zu handhaben ist. Es wird verwendet in der Feuerwerkerei und infolge seines hohen Sauerstoffgehaltes in der Sprengstoffindustrie (s. Sprengstoffe V, 8, b). So besteht z. B. Persalit II aus 57 % Kaliumperchlorat feinst, 34 % Dinitrotoluol und 9 % Ammonsalpeter. Zur Herstellung von Perchlorsäure setzt man Kaliumperchlorat mit Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure um und destilliert unter vermindertem Druck ab.

Preise: Kaliumperchlorat

raffin., krist.	% kg	M.	100,00
„ Pulver	%	„ „	105,00
doppelt raffin., krist. .	%	„ „	110,00
„ „ Pulver	%	„ „	120,00
chem. rein., krist. . . .	%	„ „	210,00
„ „ Pulver . .	%	„ „	230,00

Bezugsquellen: Chem. Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.

Eduard Schenk.

Kaliumpermanganat, übermangansaures Kalium; lat.: kalium hypermanganicum; frz.: permanganate de potasse; engl. permanganate of potash. Chem. Zus.: $KMnO_4$. Mol.-Gew. 158,15. K_2O: 29,81 %, MnO: 44,89 %, O: 25,30 %. Kantharidenglänzende, purpurschwarze rhombische Prismen, die an der Luft beständig sind. Isomorph mit Kaliumperchlorat. Spez. Gew. 2,71. Spez. Wärme 0,179. Bildungswärme $K_2Mn_2O_8$ (aus K_2, Mn_2 und O_8) = 389, 65 kcal. Geschmack anfangs süß, dann bitter und herb. Die Kristalle sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Lösungswärme: — 20,79 kcal.

Löslichkeit in Wasser nach Voermann:

Temp.	% $KMnO_4$	g $KMnO_4$ in 100 g Wasser
— 0,18°	0,58	0,58
— 0,27°	0,99	1,01
— 0,48°	1,98	2,02
— 0,58°	2,91	3,00
+ 10°	4,01	4,22
15°	4,95	5,20
25°	7,00	7,53
40°	10,4	11,61
50°	14,35	16,75

Löslich in Azeton, sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak.

Beim Erhitzen auf etwa 200° zerfällt Kaliumpermanganat unter Abgabe von Sauerstoff zu einem Gemenge von Kaliummanganat, K_2MnO_4, und Braunstein, MnO_2. Wasserstoff reduziert es unter Erglühen zu Kaliumhydroxyd und Manganoxydul; Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon, Kohlenstoff werden von Kaliumpermanganat oxydiert. Mit Salzsäure entsteht gasförmiges Chlor neben Kaliumchlorid, Manganchlorür und Wasser.

Die wässrige Lösung bleibt bei Abwesenheit von organischen Stoffen unverändert. Bei Gegenwart oxydierbarer Körper findet Oxydation derselben statt, wobei Manganite ausgeschieden werden. In saurer Lösung findet ebenfalls Oxydation statt, wobei das Permanganat weitergehend zu schwach gefärbtem Manganoxydulsalz reduziert wird. Durch Wasserstoff wird die wässrige Lösung besonders beim Erwärmen zu Manganoxyd (Mn_2O_3) und Kaliumhydroxyd reduziert. Wasserstoffsuperoxyd bildet in neutraler Lösung unter Sauerstoffentwicklung Manganoxydhydrat, in saurer Lösung Manganoxydulsulfat und Kaliumsulfat. Nitrose Gase werden in saurer Lösung zu Salpetersäure, die Alkalisulfide zu Sulfaten, Antichlor zu Natriumsulfat oxydiert. Die Alkalisulfite werden sowohl in saurer wie neutraler Lösung ebenfalls zu Sulfaten oxydiert. Die wässrige Lösung von Kaliumpermanganat wird durch viele organische Stoffe, wie Papier, Staub usw. reduziert. Äthylen wird zu Ameisensäure und Kohlensäure, Zyan und Blausäure werden in alkalischer Lösung zu Kaliumnitrat oxydiert.

Verwendung: Kaliumpermanganat (s. Desinfektionsmittel 48) dient als Desinfektions-, Bleich- und Oxydationsmittel, z. B. in Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure zum Bleichen (und zum Geruchlosmachen) von Fetten und Ölen, z. B. von Palmöl, Baumwollsamenöl und Bienenwachs, zum Bleichen von Wolle und Gespinstfasern (Jute) durch Behandlung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und darauffolgend mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit und Salzsaure. Es dient ferner zum Reinigen von Ammoniak, von Kohlensäure, von Trinkwasser (1 mg $KMnO_4$ auf 1 l Wasser: H. Bitter, Z. Hyg. 59, 384). Zum Reinigen von manganhaltigen Flüssigkeiten durch Oxydation des darin enthaltenen Mangans in neutraler oder alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Es wird ferner verwendet zum Beizen von Holz, zum Brünieren von Messing mit einer Lösung bestehend aus 10 g Kaliumpermanganat, 50 g Eisenvitriol und 5 g Salzsäure in 1 l Wasser. In der Photographie dient es zur Herstellung von Blitzpulver (2 T. gepulv. Kaliumpermanganat und 2 T. Magnesiumpulver) und zur Herstellung eines Abschwächers für Negative nach Namias: 1 l kalt gesättigte Alaunlösung und 2 g Kaliumpermanganat. Im Laboratorium wird Kaliumpermanganat verwendet zur Herstellung von Sauerstoff und von Maßflüssigkeiten.

Deutschlands Außenhandel an Mangan- und übermangansaurem Kalium:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1908	192	119	812	608
1909	375	225	961	701
1910	513	308	1058	773
1911	510	306	1181	838
1912	488	293	1174	822
1913	694	416	1521	1049

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: aus Österreich-Ungarn 693,7 t, aus der Schweiz 0,4 t; in demselben Jahre wurden ausgeführt: nach Rußland 193,5 t, Schweiz 270,2 t, Vereinigte Staaten 397,8 t.

Preise: Kaliumpermanganat,	% kg M.
roh	34,00
chem. rein, DAV.	82,00—96,00
„ „ Pulver	110,00

Bezugsquellen: Gebrüder Borchers, Goslar; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; Gehe u. Co. AG., Dresden-N.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kaliumpersulfat, über- oder perschwefelsaures Kalium; lat.: kalium persulfuricum. Chem. Zus.: $K_2S_2O_8$. Mol.-Gew. 270,4. Kleine prismatische oder große tafelförmige Kristalle von kühlend salzigem Geschmack. In Wasser löslich. Lösungswärme 14,36 kcal. 100 T. Wasser von 0° lösen 1,76 T. Salz.

An feuchter Luft ist Kaliumpersulfat unbeständig. Es zersetzt sich unter Abgabe von ozonhaltigem Sauerstoff und Bildung von saurem Kaliumsulfat. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung, sowie mit Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure findet ebenfalls Abgabe von Sauerstoff statt. Mit Salzsäure wird Chlor entwickelt.

Verwendung: Wie Ammoniumpersulfat.

Preise: Kaliumpersulfat

techn.	% kg	M. 230,00
raffin.	% „	„ 360,00
chem. rein, krist.	1 „	„ 6,00

Bezugsquellen: E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumphosphate, 1. Monokaliumphosphat, primäres Kaliumphosphat. Chem. Zus.: KH_2PO_4. Mol.-Gew. 136,2. Quadratische Prismen von saurem Geschmack, die sich in Wasser leicht lösen. Spez. Wärme 0,208. Neutralisationswärme für H_3PO_4 (gel.) + KOH (gel.) = KH_2PO_4 (gel.) + H_2O + 14,4 kcal.

Beim Erhitzen schmelzen die Kristalle zu einem klaren Glase von Kaliummetaphosphat (KPO_3), das beim Erkalten undurchsichtig wird.

2. Dikaliumphosphat, sekundäres Kaliumphosphat. Chem. Zus.: K_2HPO_4. Mol.-Gew. 174,3. Unregelmäßige Kristalle. Wird im Großen aus Phosphorsäure und Kaliumsulfid hergestellt.

3. Trikaliumphosphat, tertiäres Kaliumphosphat. Chem. Zus.: K_3PO_4. Mol.-Gew. 212,5.

Verwendung: Die Kaliumphosphate bilden ein wertvolles Düngemittel.

Deutschlands Außenhandel an Kaliumphosphat nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	427,8	—	118,4	—
1908	429,3	279	114,9	75
1909	391	254	35,2	23
1910	137	89	69,2	45
1911	112	73	75,0	61
1912	42	27	12	15
1913	0,5	—	12,2	13

Im Jahre 1913 wurden ausgeführt: nach Japan 1,9 t, nach den Vereinigten Staaten 1,3 t.

Preise: Kaliumphosphat % kg M.

roh, für Düngezwecke (ca. 60 %)	58,00
gereinigt, Pulver	140,00
doppelt raffin., Brocken	285,00
„ „ Pulver	285,00
chem. rein, krist.	320,00
Saures Kaliumphosphat gereinigt, krist.	285,00
„ Pulver	285,00
Kaliumphosphat, dreibasisch	390,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Ahlden, M. Weiß, Hudemühlen; Chem. Werke vorm. H. u. E. Albert, Biebrich a. Rh.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kaliumplatinchlorür s. Platin 3.

Kaliumrhodanür s. Kaliumsulfozyanid.

Kaliumsilikat, kieselsaures Kalium, Kaliwasserglas; lat.: kalium silicicum. Chem. Zus.: K_2SiO_3. Mol.-Gew. 154,70. K_2O: 60,96, SiO_2: 39,04 %. Die Zusammensetzung eines käuflichen Kaliumsilikates ist z. B. K_2O: 27,1 %, Na_2O: 3,4 %, $(AlFe)_2O_3$ 0,2 %, SiO_2: 69,3 %. Wasserhelles Glas, das an feuchter Luft zerfließt. Eine Schmelze aus 150 T. Sand, 100 T. Pottasche und 10 T. Kohle bildet eine harte blasige grauschwarze Glasmasse, die sich in pulverisiertem Zustande in der fünf-

fachen Menge Wasser löst. Der Abdampfrückstand der Lösung bildet das Kaliwasserglas. Dieses ist eine wasserhelle, schwer schmelzbare Masse, die an feuchter Luft reichlich Wasser anzieht.

Die wässrige Lösung von Kaliwasserglas (Kieselfeuchtigkeit) zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. An der Luft getrocknet, erhält man eine durchsichtige, spröde, beständige Schicht.

Unterwirft man eine verdünnte Kaliwasserglaslösung der Dialyse, so diffundiert hauptsächlich Kaliumhydroxyd, wobei die im Dialysator zurückgebliebene Lösung sich an Kieselsäure anreichert.

Verwendung: Kaliwasserglas dient als Bindemittel zur Herstellung von Kitten und künstlichen Steinen, zu feuerfesten Imprägnierungen, als Zusatz zum hydraulischen Mörtel, wobei es sich direkt mit dem kohlensauren Kalk verbindet, auch als Düngemittel (Silikatdünger) für die Kultur von kieselsäurereichen Nutzpflanzen wie Mais und Zerealien.

Preise: Kaliwasserglas

techn. 30—33° Bé. . .	% kg	M. 20,00
„ in Stücken . . .	% „	„ 43,00
„ in Pulver . . .	% „	„ 48,00

Bezugsquellen: E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Gebrüder Klug, Dehnitz-Wurzen (Sachsen); E. Merck Darmstadt. Wasserglasanlagen baut: Willy Manger, techn. Büro, Dresden 21.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der organ. Chemie **3**, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumsulfat, schwefelsaures Kalium, lat.: kalium sulfuricum; tartarus vitriolatus, arcanum duplicatum; frz.: sulfate de potasse; engl.: sulphate of potash. Chem. Zus.: K_2SO_4. Mol.-Gew. 174,36. K_2O: 54,07 %, SO_3: 45,93 %. Kleine harte farblose rhombische Kristalle vom spez. Gew. 2,66. Geschmack schwach salzig bitter. Die Kristalle zerknistern beim Erhitzen. Schmp. 1073°. Beim längeren Erhitzen in weißen Dämpfen flüchtig. An feuchter Luft etwas zerfließlich. In Wasser löslich. Lösungswärme: — 6,38 kcal.

Die gesättigte Lösung siedet bei 103° und enthält auf 100 T. Wasser 26,33 T. Kaliumsulfat. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 9,7 g Kaliumsulfat. Unlöslich in absolutem Alkohol. 1 g löst sich bei 15,5° C in 700 ccm Alkohol von D = 0,941. Etwas löslich in Glyzerin.

Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Mulder):

Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit
0	8,46	55	16,8
5	9,1	60	17,8
10	9,7	65	18,8
15	10,3	70	19,8
20	10,9	75	20,8
25	11,6	80	21,8
30	12,3	85	22,8
35	13,1	90	23,9
40	14,0	95	25,0
45	14,9	100	26,2
50	15,8		

Volumgewichte der Lösungen bei 15° C (Gerlach):

Vol.-Gew.	Proz. K_2SO_4	Vol.-Gew.	Proz. K_2SO_4
1,00820	1	1,04947	6
1,01635	2	1,05790	7
1,02450	3	1,06644	8
1,03277	4	1,07490	9
1,04105	5	1,08305	9,92

Kaliumsulfat ist bei Glühtemperatur sehr beständig. Im Wasserstoffstrome wird es zu Kaliumhydroxyd und Kaliumsulfhydrat reduziert, letzteres bildet sogleich Kaliumsulfid und Schwefelwasserstoff. Kohlenstoff und Kohlenoxyd reduzieren schwieriger zu Kaliumsulfid. Fein verteiltes Eisen bildet beim Glühen Kaliumoxyd, Eisenoxyd und Schwefeleisen. Salzsäuregas wandelt Kaliumsulfat beim Überleiten in der Hitze in Kaliumchlorid um.

Verwendung: Kaliumsulfat dient zur Herstellung von Pottasche nach dem Leblanc-Verfahren, zur Herstellung von Kaliumphosphaten durch Zusammenschmelzen von Thomasschlacken oder Kalziumphosphaten mit Kaliumsulfat und Kohle, zur Herstellung von Kalialaun, für die Glasfabrikation und als Düngemittel.

Deutsche Produktion an Kaliumsulfat in Tonnen:

Jahr	Produktion	Wert in 1000 M.
1898	18 853	—
1899	26 103	—
1900	30 853	—
1901	37 394	—
1902	28 278	—
1903	36 674	—
1904	43 959	—
1905	47 994	—
1906	54 490	8540
1907	60 292	9319

Verbrauch von Kaliumsulfat:

Zur Darstellung von:	Im Inland 1904 dz zu 80 %	Im Inland 1907 dz zu 80 %	Im Inland 1908 dz zu 80 %	Im Ausland 1904 dz zu 80 %	Im Ausland 1907 dz zu 80 %	Im Ausland 1908 dz zu 80 %
Alaun	2 907	5 492	4 939	26 694	13 902	21 832
Von verschiedenen Erzeugnissen	13 048	25 750	22 345	2 005	9 292	1 397
Für landwirtschaftliche Zwecke	376	652	921	346 435	507 446	496 077
Summe	16 331	31 894	28 205	375 134	530 640	519 306

Deutscher Außenhandel an Kaliumsulfat nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1908	169,3	25	48 804	8 053
1909	101	15	63 107	10 406
1910	66	10	76 285	12 587
1911	61	9	109 555	18 756
1912	44	7	85 452	15 378
1913	44	7	133 358	23 966

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: aus Österreich-Ungarn 43,6 t; ausgeführt wurden: nach Belgien 1879 t, Frankreich 18496,4 t, Großbritannien 13886,7 t, Italien 6981,8 t, Niederlande 15279 t, Rußland 668,5 t, Spanien 6960,2 t, Algerien 3410,6 t, Britisch-Indien 2041,3 t, Ceylon 4784,9 t, Japan 2653,2 t, Kuba 2380,2 t, Franz.-Amerika 859,9 t, Peru 2310,0 t, Vereinigte Staaten 53674,1 t (z. T. aus 1912), Austral. Bund 2718,0 t, Neu-Seeland 1058,0 t.

Preise: Kaliumsulfat

	% kg M.
techn. grau, Pulver	26,00
doppelt raffin., weiß, krist.	43,00
„ „ „ Pulver	45,00
chem. rein, DAV. krist.	69,00
„ „ „ Pulver	79,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer AG., Grünau (Mark); Concordia, chem. Fabrik auf Aktien, Staßfurt-Leopoldshall; Dessauer Zuckerraffinerie, GmbH., Dessau; Deutsche Solvay-Werke AG., Bernburg; M. Dürre, GmbH., Magdeburg-Sudenburg; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Kalisyndikat, GmbH., Berlin SW 11, Dessauer Str. 28/29; Kaliwerke Aschersleben, Aschersleben; E. Merck, Darmstadt; Saccharinfabrik AG. vorm Fahlberg, List u. Co., Magdeburg-Südost; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt; Staßfurter chem. Fabrik vorm. Vorster u. Grüneberg AG., Staßfurt

Literatur:

O. Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit 1.
Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kaliumsulfozyanid, Kaliumrhodanür, Rhodankalium; Schwefelzyankalium, lat.: kalium rhodanatum; frz.: sulfocyanure de potasse; engl.: sulphocyanide of potassium. Chem. Zus.: KSCN. Mol.-Gew. 97,22. K: 40,27 %, SCN: 59,73 %. Wasserhelle, an der Luft zerfließliche Nadeln oder Säulen vom spez. Gew. 1,886—1,906. Schmilzt bei 161,2° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich braungrün bis indigoblau färbt und die beim Erkalten wieder eine weiße Masse bildet. Bildungswärme aus den Elementen: 46,9 kcal.

Rhodankalium ist in Wasser leicht löslich. Lösungswärme — 6,1 kcal. 100 T. Wasser lösen bei 0° 177,2 T., bei 20° 217 T. KSCN. Mit $^2/_3$ des Gewichtes Wasser gemischt findet eine Abkühlung von 10,8° auf — 23,7° C statt. Löslich in heißem Alkohol.

Die Lösung schmeckt salzig kühlend, ähnlich dem Salpeter, und wirkt wie Blausäure giftig. Dampft man sie auf 45° ein, so scheidet sich Rhodankalium wasserfrei aus. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich unter Bildung von Ammoniak, Zusatz von Alkohol verhindert diese Zersetzung. Durch Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat wird Rhodankalium in saurer Lösung zu Kaliumzyanid und Schwefelsäure, in alkalischer Lösung zu Kaliumisozyanat (KNCO) und Kaliumsulfat oxydiert. Zusatz von Salpetersäure, salpetriger Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor- oder Bromwasser verursachen eine blutrote Färbung, die beim Erwärmen oder Verdünnen der Lösung wieder verschwindet. Mit Eisenchlorid entsteht durch Bildung von Eisenrhodanidrhodankalium eine rote Farbe; beim Schütteln mit Äther

löst sich diese Verbindung im Äther mit roter Farbe, während die wässrige Lösung farblos wird.

Rhodankalium oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft zu Kaliumsulfat. Mit Kaliumchlorat gemischt verpufft es durch Schlag oder beim Zufließenlassen von konz. Schwefelsäure.

Verwendung: Rhodankalium wird verwendet für Kältemischungen, in der analytischen Chemie und zur Herstellung von Rhodanquecksilber für Zündsätze und von Barium-, Aluminium- und Bleirhodanid für die Zeugdruckerei.

Preise: Rhodankalium
techn. . . . . % kg M. 158,00
chem. rein . . . . . . % „ „ 240,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Kunheim u. Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; Saccharinfabrik vorm. Fahlberg, List u. Co., Magdeburg-Südost.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

Kaliumzyanid, Zyankalium, blausaures Kalium; lat.: kalium cyanatum; frz.: cyanure de potassium; engl.: cyanide of potassium. Chem. Zus.: KCN. Mol.-Gew. 65,16. K: 60,08%, CN: 39,92%. Weiße undurchsichtige kristallinische Masse oder wasserhelle Würfel vom spez. Gew. 1,52. An feuchter Luft zerfließlich. Schmilzt beim Erhitzen bei dunkler Rotglut zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine kristallinische Masse bildet. Bildungswärme aus K und CN = 65,35 kcal. Neutralisationswärme von 2HCN (gel.) + K_2O (gel.) = 2KCN + 3,0 kcal. Geschmack scharf alkalisch, reagiert alkalisch und riecht bittermandelartig. Kaliumcyanid ist äußerst giftig. In Wasser leicht löslich. Lösungswärme: —3,01 kcal. Aus der konz. wässrigen Lösung wird Kaliumzyanid durch Zusatz von starkem Alkohol gefällt.

Kaliumzyanid ist in trockenem Zustande sehr beständig und wird selbst bei Glühhitze bei Abwesenheit von Luft nicht zersetzt. Beim Glühen an der Luft bildet es Kaliumzyanat. Trockene Kohlensäure wirkt bei gewöhnl. Temperatur auf Kaliumzyanid nicht ein. Beim Erhitzen mit Kohlensäure wird es zunächst schwarz, dann weiß; es entweicht hierbei Kohlenoxyd und es entsteht Kaliumzyanat. An feuchter Luft nimmt Kaliumzyanid Kohlensäure auf und es bildet sich unter Entweichen von Blausäure Pottasche.

Beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung wird die gesamte Blausäure frei gemacht. Durch Permanganat wird die wässrige Lösung der Blausäre zu Harnstoff, Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Ammoniak, salpetriger und Salpetersäure oxydiert.

Kocht man die wässrige Lösung von Kaliumzyanid, so zerfällt das Salz teilweise in Ammoniak und Formiat. Bei der Elektrolyse bilden sich Kaliumhydroxyd, Kohlensäure und Ammoniak.

Kaliumzyanid bildet mit den Zyaniden der Schwermetalle leicht lösliche Doppelverbindungen. Met. Gold wird durch Kaliumzyanid zu Kaliumaurozyanid $K.Au.(CN)_2$ gelöst; aus dieser Lösung wird das Gold nach dem Verfahren von Siemens elektrolytisch, nach Mc Arthur und Forrest durch met. Zink ausgefallt. Aus der zyankalischen Lösung kristallisieren farblose Prismen von Kaliumaurozyanid aus.

Aus einer Silberlösung fällt Kaliumzyanid weißes, in Wasser unlösliches Silberzyanid aus; dasselbe löst sich in überschüssigem Fällungsmittel zu Kaliumsilberzyanid $KAg(CN)_2$ auf.

Verwendung: Kaliumzyanid dient zur Herstellung von Zyanverbindungen, besonders auch zur Gewinnung von Gold durch Auslaugung goldführender Erze mit einer Lösung von 0,05—0,1% Kaliumzyanid und Fällung der Lösung nach Siemens oder nach Forrest. In der organischen Chemie dient es zur Herstellung von organischen Verbindungen, zur Herstellung von Blausäure durch Destillation der wässrigen Lösung mit verd. Schwefelsäure oder Weinsäure, in der Galvanoplastik zur Herstellung von galvanischen Bädern. Kaliumzyanid findet ferner Anwendung in der Photographie und zum Härten von Stahl.

An Stelle des Kaliumzyanids wird in steigendem Maße das billigere Natriumzyanid verwendet.

Deutschlands Außenhandel in Kalium- und Natriumzyanid nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	3	3	4005	5206
1906	3	4	5049	7696
1907	1	1	5210	7815
1908	3,5	5	4890	6841
1909	2,3	3	6282	8168
1910	2,2	3	6328	8226
1911	32,9	43	6554	8580
1912	4,5	6	6682	9441
1913	3	4	6678	9231

Von der Einfuhr entfielen im Jahre 1913 2,3 t auf Frankreich. Ausgeführt wurden in demselben Jahre: nach Großbritannien 167,7 t, Rußland 197,9 t, Spanien 130,8 t, Britisch-Südafrika 1611,1 t, Portugiesisch-Ostafrika 141,8 t, Japan 160,3 t, Niederländisch-Indien 238,6 t, Mexiko 1010,3 t, Vereinigte Staaten 2561,9 t, austral. Bund 107,4 t.

Preise: Kaliumzyanid % kg M.

geschmolzen (30%) Stücke . .	85,00
„ (45%) „ . .	115,00
„ (60%) „ . .	140,00
„ (etwa 98/100%) . .	162,00
chem. rein . . . . . . 1 kg M.	14,50

Bezugsquellen: B. Rößler u. Co., GmbH., Berlin C 19, Kurstraße 50; Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Gehe u. Co. AG., Dresden; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Dr. Rickmann u. Rappe, GmbH., Kalk bei Köln; Staßfurter chemische Fabrik, vorm. Vorster u. Grüneberg AG., Staßfurt.

Literatur:

Bertelsmann, Die Technologie der Zyanverbindungen.
Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Feuerbach, Die Zyanverbindungen. Wien, 1896.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

Kaliwasserglas s. Kaliumsilikat.
Kalk s. Kalziumkarbonat; Steine V, A, 5, a; II, B, 1.
Kalk, gebrannter s. Kalziumoxyd.
Kalk, gelöschter s. Kalziumhydroxyd.
Kalk, hydraulischer s. Steine V, A, 5, b.
Kalkasphaltsandsteine s. Steine III, 6.
Kalkblau s. Farbstoffe I, 36, 54.
Kalkgrün s. Farbstoffe I, 41.
Kalkhydrat s. Kalziumhydroxyd.
Kalkmergel s. Steine II, J, 1.
Kalkmilch s. Kalziumhydroxyd.
Kalkmörtel s. Steine V, A, 5.
Kalksalpeter s. Kalziumnitrat.
Kalksandsteine s. Steine III, 6.
Kalksandsteinziegel s. ebenda.
Kalksinter s. Steine I, 19.
Kalkspat s. Kalziumkarbonat; Steine II, B, 1.
Kalkstein s. Kalziumkarbonat; Steine II, J, 1.
Kalktuff s. Steine II, J, 1, d.
Kalomel s. Quecksilberchlorür.
Kältemischungen s. Wasser I, 1.
Kalzit s. Steine II, B, 1.

Kalzium; franz. u. engl.: calcium. Chemisches Element, Metall. — Zeichen Ca. Atomgewicht 40,07[1]). In den Salzen ist Kalzium meist zweiwertig.

Formarten: Bei Zimmertemperatur ist Kalzium fest. Es kristallisiert in hexagonalen Tafeln, verzerrten Rhomboedern oder sechsseitigen Sternen[2]).

Kolloides Kalzium, durch Zerstäuben in organischen Flüssigkeiten (Äthyläther usw.) als Organosol zu erhalten. Farbe im durchgehenden Licht schwarzbraun, im auffallenden schwarz[3]).

Konsistenzzustände: Bei Zimmertemperatur etwas brüchig, beginnt bei 790° zu erweichen[4]).

Aufbau: Das elektrolytische Kalzium zeigt zwei Bestandteile. An den frischen Bruchstellen sind kleine eisblumenartige Verästelungen zu sehen, welche bald dunkler werden, also leichter angegriffen werden, als die Umgebung[5]).

Schmelzpunkt: Je nach dem Reinheitsgrad etwas verschieden. Beginnt bei 790° zu erweichen und schmilzt bei 810°[4]). Erstarrungspunkt 800°[6]).

Sublimation: Kalzium kann zur Sublimation gebracht werden.

Siedepunkt: Kalzium verdampft beim Glühen nicht, kann im Vakuum aber schon unterhalb des Schmp. zum Verdampfen gebracht werden[7]). Beginn der Verdampfung im Vakuum 398°[8]). Ebullioskopische Konstante für eine Lösung in Quecksilber s.[9]).

Dichte: Bei 18° 1,55[10]). Die Salze sind leichter als die des Bariums und Strontiums.

Atomvolumen 25,3[11]).

Spez. Wärme: Zwischen 0° und 20° 0,1453 cal/g Grad. Zwischen 0° und 157° 0,1521[12]), zwischen —192° und +20° 0,1566 cal/g Grad[13]), bei 50° absolut 0,0714 cal/g Grad[14]), s. a.[15]).

Atomwärme: Bei 50° absolut 2,86[14]), bei 67,6° absolut 3,93, bei 94,9° absolut 4,92, bei 163,2° absolut 5,97, bei 293,5° absolut 6,75[16]).

Verbrennungswärme: 80,097 kcal für das Gramm-Äquivalent[17]).

Brennbarkeit: Verbrennt bei gelindem Erhitzen an der Luft unter glänzender Feuererscheinung. Gibt beim Schlagen kräftige Funken[18]).

Mechanische Eigenschaften: Kalzium ist etwas brüchig. Dünne Blättchen sind wenig elastisch, sondern brechen leicht[19]).

Dehnbarkeit: Längsdehnung für 1 cm 23%, für 2 cm 15%, für 3 cm 11%, für 5 cm 6,6%[20]).

Härte: Etwas härter als Blei, bei 300° bis 400° so weich wie Blei[21]). Härte 2,2 bis 2,5[22]). Härte im System von Rydberg 1,5[23]).

Zusammendrückbarkeit: Mittlere Volumänderung auf je 0,987 atm $5{,}5 \cdot 10^{-6}$[24]).

Spannkraft: 612 kg/qcm[25]).
Absorption: Heißes Kalzium absorbiert viele Gase z. B. Wasserstoff, Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Azetylen, Ammoniak, schweflige Säure, namentlich Stickstoff wird stark absorbiert, die maximale Absorptionsgeschwindigkeit liegt bei 440° [26]).
Farbe: Weiß wie Aluminium[27]). Die Verbindungen sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist.
Lichtausstrahlung: Kalziumsalze färben die Bunsenflamme gelbrot[28]).
Spektralanalyse: Das Emissionsspektrum des Kalziums hat von Orange bis Grün zahlreiche Linien. Anzahl der Linien im Bogenspektrum 114, im Funkenspektrum 84[29]). Photographien des Spektrums[30]). Linien des Flammenspektrums[31]), des Bogenspektrums[32]), des Funkenspektrums[33]). Ultraviolettes Spektrum[34]), ultrarotes Spektrum[35]). Der Dampf zeigt keine Absorption. Weitere Literatur über das Kalziumspektrum[36]).
Elektrisches Leitvermögen. Kalzium leitet den elektrischen Strom gut, nur Silber, Kupfer, Gold und Aluminium leiten ihn besser. Die Leitfähigkeit bezogen auf diejenige von Silber = 100 ist bei 20° 15,6[37]). Leitfähigkeit bei 16,8° = 13,3.10^4 reziproke Ω für den Zentimeterwürfel[38]). Kalzium aus Bitterfeld mit 0,5% Verunreinigungen bei 20° = 9,5.10^4 reziproke Ω für den Zentimeterwürfel[37]).
Elektrischer Widerstand: 77.10^{-7} Ω für den Zentimeterwürfel; Temperaturkoeffizient 0,00457[37]).
Magnetische Eigenschaften: Das Metall ist paramagnetisch. Die Suszeptibilität ist zwischen —170° und +18° unveränderlich[39]). Atomistischer Magnetisierungskoeffizient in einfachen Verbindungen $\chi.10^{-6} = -15{,}9$[40]).
Elektrolytische Eigenschaften: Bildungswärme des Ions 54700 cal für das Grammäquivalent[41]). Ionenbeweglichkeit bei 18° = 51[42]). Temperaturkoeffizient derselben 0,0238[43]). Die Überführungszahlen hängen von der Verdünnung ab[44]), es ist also Komplexbildung wahrscheinlich[45]).
Verhalten gegen Röntgenstrahlen: Das Röntgenspektrum zeigt eine stärkere (α) und eine schwächere (β) Linie[46]).
Kathodenstrahlen: Kalzium phosphoresziert unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen orangegelb, mit einer hellen grünen Bande im Spektrum[47]). Glühendes Kalzium gibt bei Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff starke Elektronenemission[48]).
Haltbarkeit: Die glänzende Oberfläche des Metalls wird an feuchter Luft schnell matt und oxydiert sich auch an trockener Luft schnell und wird grau. Technisches Kalzium zeigt an den Bruchstellen eisblumenartige Verästelungen, die an feuchter Luft bald dunkel werden. Umgeschmolzenes Kalzium hat diese Eigenschaft nicht mehr[49]).
Bearbeitbarkeit: Metallisches Kalzium läßt sich mit dem Messer schneiden, mit dem Hammer ausplatten, drehen, zu dünnen Blättchen auswalzen und in Drahtform von 0,5 mm Durchmesser herstellen[50]).
Verwendbarkeit: Metallisches Kalzium wird als Reduktions- und Fällungsmittel, zum Entschwefeln, zum Entphosphoren und ev. auch zum Entkohlen von Rohmetallen verwendet[51]). Damit bei dieser Metallraffination das in die Schmelze eingebrachte Kalzium nicht verdampft, wird es vorher mit anderen Metallspänen vermischt und in Brikettform gebracht[52]). In der organisch-chemischen Industrie läßt es sich als Reduktionsmittel besser als die Alkalimetalle verwenden, weil es weniger stürmisch reagiert und die Salze ausfällbar sind[51]).

Metallisches Kalzium dient wie Strontium zur Erzeugung hoher Vakua und zur Herstellung von reiner Heliumfüllung in Geißlerröhren, da erhitztes Kalzium fast alle anderen Gase absorbiert[53]). Zur Herstellung hoher Vakua kann außer Kalzium auch Kalzium-Magnesium verwendet werden[54]).

V. Engelhardt.

Chemische Eigenschaften: Met. Kalzium oxydiert sich sehr leicht an feuchter Luft und zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Kalziumhydroxyd und Wasserstoff. Mit den Halogenen bildet met. Kalzium besonders beim Erwärmen unter lebhafter Reaktion die entsprechenden Halogenverbindungen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Kalziumoxyd. In Mineralsäuren unter Wasserstoffentwicklung leicht löslich. In konz. Salpetersäure erst in Siedehitze löslich. Kalzium bildet Legierungen mit Aluminium, Kupfer, Silizium, Zink und Zinn.
Verunreinigungen: Kalziumchlorid, Natrium, Silizium, Aluminium und Eisen.
Verwendung: Met. Kalzium dient wie met. Natrium zur Ausführung von Reduktionen; an Stelle von Magnesium für die Grignardsche Reaktion, zur Herstellung von Kalziumlegierungen mit hohem Kalziumgehalt bis zu 97% Kalziumgehalt mit ähnlichen Eigenschaften wie met. Kalzium. Man benützt nach DRP. 144777 zu ihrer Herstellung die Elektrolyse von geschmolzenem Kalziumchlorid mit geschmolzenem Aluminium als Kathode. Zur Herstellung

von Kalziumhydrid leitet man bei 800° C Wasserstoff über met. Kalzium oder man leitet den Wasserstoff in das geschmolzene Metall. — Kalziummetall kommt in dicken Stangen in Blechdosen verpackt in den Handel.

Preise: Kalziummetall
in Stücken 1 kg M. 12,00
geraspelt 1 kg M. 15,00
in runden Stangen, 1 Stück 4,00, 6,00, 8,00 u. 10,00
Kalziumhydrid 1 kg M. 16,50

Bezugsquellen: E. de Haen, chemische Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Elektrotechnische Werke GmbH., Bitterfeld; Kalziumhydrid: Elektrochemische Werke GmbH., Bitterfeld; Kalziumlegierungen: E de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Setlik, Chem. Ztg. **29**, 218.

Ed. Schenk.

1. Internationale Atomgewichte für 1916 (1918 kein neuer Beschluß), Ber. chem. Ges. **51**, 8 (1918).
2. Moissan, Compt. rend. **126**, 1753 (1898); Bull. soc. chim. (3) **21**, 817 (1899); Ann. chim. phys. (7) **18**, 302 (1899).
3. Svedberg, Ber. chem. Ges. **39**, 1705 (1906); Zentrbl. **1906 II**, 82.
4. Moissan u. Chavanne, Compt. rend. **140**, 122 (1905). Ruff u. Plato, Ber. chem. Ges. **35**, 3617 (1902); Zentrbl. **1903**, **I**, 7.
5. Doermer, Z. anorg. Ch. **49**, 362 (1906); Zentrbl. **1906 II**, 207.
6. Arndt, Ber. chem. Ges. **37**, 4733 (1904). Zentrbl. **1905 I**, 332. Tamann, Z. anorg. Ch. **62**, 81 (1909).
7. Arndt, Ber. chem. Ges. **37**, 4733 (1904).
8. Knocke, Ber. chem. Ges. **42**, 206 (1909); Zentrbl. **1909 I**, 502.
9. Beckmann u. Liesche, Z. anorg. Ch. **89**, 171 (1914); Zentrbl. **1915 I**, 4.
10. Ruff u. Plato, Ber. chem. Ges. **35**, 3617 (1902); Zentrbl. **1903**, **I**, 7. Goodwin, Proc. Am. Phil. Soc. **43**, 381 (1904). Zentrbl. **1905 II**, 1154. Arndt, Ber. chem. Ges. **37**, 4733 (1904); Zentrbl. **1905 I**, 332. Moissan u. Chavanne, Compt. rend. **140**, 122 (1905); Zentrbl. **1905 I**, 658.
11. Richards, Z. El. Chem. **13**, 519 (1907); Zentrbl. **1907 II**, 1143.
12. Bernini, Cim. (5) **12**, 307 (1906); Physik. Z. **8**, 150 (1907). Zentrbl. **1907 I**, 1307.
13. Nordmeyer, Ber. d. Phys. Ges. **5**, 175 (1907); Zentrbl. **1907 II**, 10; Ber. d. Phys. Ges. **6**, 202 (1908); Zentrbl. **1908 I**, 1826.
14. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89**, 158 (1913); Zentrbl. **1913 II**, 1360.
15. Günther, Ann. Phys. (4) **51**, 828 (1916); Zentrbl. **1917 I**, 731.
16. Eastmann u. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. **40**, 489 (1918); Zentrbl. **1918 II**, 340.
17. Muthmann u. Weiß, Lieb. Ann. **355**, 137 (1907); Zentrbl. **1907 II**, 1390.
18. Ohmann, Ber. chem. Ges. **39**, 866 (1906); Zentrbl. **1906 I**, 1321.
19. Moissan u. Chavanne, Compt. rend. **140**, 123 (1905); Zentrbl. **1905 I**, 658.
20. Goodwin, Proc. Am. Phil. Soc. **43**, 381 (1904).
21. Ders., J. Am. Chem. Soc. **27**, 1403 (1905); Zentrbl. **1905 II**, 1154.
22. Ruff u. Plato, DRP. Kl. 40c Nr. 153731. Zentrbl. **1904 II**, 802. Ber. chem. Ges. **35**, 3617 (1902); Zentrbl. **1903 I**, 7.
23. Rydberg, Z. physik. Ch. **33**, 353 (1900).
24. Richards, Z. El. Chem. **13**, 519 (1907); Zentrbl. **1907 II**, 1143.
25. Goodwin, Proc. Am. Phil. Soc. **43**, 381 (1904).
26. Maquenne, Compt. rend. **121**, 1147 (1895). Brandt, Z. angew. Ch. **27**, 424 (1914); Zentrbl. **1914 II**, 521. Soddy, Pat. Kl. 21f. Nr. 179526, 20. III. 1906; Zentrbl. **1906 II**, 1747.
27. Frey, Lieb. Ann. **183**, 367 (1876).
28. Bunsen, Lieb. Ann. **111**, 266 (1859); Merz, J. prakt. Chem. **80**, 497 (1860). Cartmell, Phil. Mag. (4) **16**, 328 (1858).
29. Exner u. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck 1. Bd., Leipzig u. Wien 1911, S. 35.
30. Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente, Jena 1905, Tafel 3—6.
31. Hemsalech u. de Watteville, Compt. rend. **149**, 1369 (1909); Zentrbl. **1910 I**, 995.
32. Meisenbach, Z. f. wiss. Phot. **6**, 258 (1908). Exner u. Haschek, a. a. O. S. 45, 2. Bd. S. 12.
33. Eder u. Valenta, Wien. Anz. **29**, 252 (1892); Denkschr. d. Wien. Ak. **67**, (1898); Sitzber. d. Wien. Ak. **118**, IIa (1909); Cooper, Astrophys. J. **29**, 329 (1909); Exner u. Haschek a. a. O. 1. Bd. S. 59, 3. Bd. S. 18.
34. Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904, S. 57. Exner u. Haschek, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente, Leipzig u. Wien 1902, I. Bd. S. 20, 2. Bd. S. 10. Exner u. Haschek, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente, Leipzig u. Wien 1904, 1. Bd. S. 25, 2. Bd. S. 6.
35. Lehmann, Ann. Phys. (4) **8**, 634 (1902). Paschen, Ann. Phys. (4) **29**, 625 (1909). Eder, Sitzber. d. Wien. Ak. **123**, IIa (1914); Zentrbl. **1915 I**, 1046.
36. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 5. Bd. 1910 S. 235—240.
37. Moissan u. Chavanne, Compt. rend. **140**, 124 (1905); Zentrbl. **1905 I**, 658.
38. Matthiesen, Pog. Ann. **100**, 177 (1857); Phil. Mag. (4) **12**, 199 (1856); **13**, 81 (1857); An. chim. phys. (3) **50**, 192 (1857).

39. Owen, An. Phys. (4) **37**, 657 (1912); Zentrbl. **1912 I**, 1956.
40. Pascal, Compt. rend. **158**, 1895 (1914); Zentrbl. **1914 II**, 452.
41. Ostwald, Grundriß d. allg. Chem. 4. Aufl. 1909 S. 309.
42. Kohlrausch, Z. El. Chem. **13**, 333 (1907); Zentrbl. **1907 II**, 512. Dunker, Z. El. Chem. **13**, 81 (1907); Zentrbl. **1907 I**, 1093.
43. Hulett, Z. physik. Chem. **42**, 581 (1903), s. a. Steele u. Denison, Z. physik. Chem. **40**, 751 (1902).
44. Steele, Z. physik. Chem. **40**, 689 (1902).
45. Dawson u. McCrae, J. Chem. Soc. **79**, 1069 (1901); Zentrbl. **1901**, 385.
46. Moseley, Phil. Mag. (6) **26**, 1024 (1913); Zentrbl. **1914 I**, 448; Phil. Mag. (6) **27**, 703 (1914); Zentrbl. **1914 I**, 1870. Siegbahn v. Stenström, Phys. Z. **17**, 318 (1916); Zentrbl. **1916 II**, 549.
47. Crookes, Proc. Roy. Soc **32**, 206 (1881); Ann. Chim. Phys. (5) **23**, 555 (1881); Chem. News **43**, 237 (1881); Compt. rend. **92**, 1281 (1881).
48. Fredenhagen, Ber. K. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-Phys. Kl. **65**, 42 (1913); Zentrbl. **1913 II**, 229.
49. Doermer, Z. anorg. Ch. **49**, 362 (1906); Zentrbl. **1906 II**, 207.
50. Moissan u. Chavanne, Compt. rend. **140**, 123 (1905).
51. Borchers, Elektrometallurgie, Leipzig 1903, S. 86.
52. Brandenburg u. Wiens, Pat. Kl. 40a Nr. 187414 5. 11. 1905; Zentrbl. **1907 II**, 1822.
53. Soddy, Proc. Roy. Soc. **78 A**, 429 (1907); Zentrbl. **1907 I**, 791.
54. Derselbe, Pat. Kl. 21f. Nr. 179 526 20. 3. 1906; Zentrbl. **1906 II**, 1747.

V. Engelhardt.

Kalziumazetat: essigsaurer Kalk, Holzkalk, Graukalk; lat.: calcium aceticum; franz.: acétate de chaux; engl.: acetate of calcium.

Chemische Zusammensetzung: $Ca(C_2H_3O_2)_2$.

Molekulargewicht: 158. CaO: 35,44%, $C_4H_6O_3$: 64,56%.

Aus wäßriger Lösung kristallisiert bildet Kalziumazetat Nadeln oder Säulen, die an der Luft verwittern und beim Trocknen bei 100° zu einem weißen Pulver zerfallen. Bildungswärme $Ca(OH)_2$ (verd.) + $2C_2H_4O_2$ (verd.) = $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ + 26,8 kcal. In Wasser löslich.

Volumgewichte der Lösungen von Kalziumazetat in Wasser von 17,5° C:

Proz. $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Vol.-Gew.	Proz. $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Vol.-Gew.
5	1,033	20	1,087
10	1,049	25	1,113
15	1,067	30	1,143

In 100 T. Wasser lösen sich bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen wasserfreies Salz:

Temp.	T. $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Temp.	T. $Ca(C_2H_3O_2)_2$
0	37,4	70	32,98
10	35,98	80	33,50
20	34,73	84	33,80
30	33,82	85	32,85
40	33,22	90	31,01
50	32,22	100	29,65
60	32,70		

Essigsaurer Kalk kristallisiert aus kalter Lösung mit 2 Mol., aus heißer Lösung mit 1 Mol. Kristallwasser. Eine konz. Lösung von Kalziumazetat mit Essigsäure scheidet ein saures Kalziumazetat aus. Auf Zusatz von Mineralsäuren wird Essigsäure freigemacht, die abdestilliert werden kann. In der wäßrigen Lösung ist Brom ohne Zersetzung reichlich löslich. Beim Verdampfen des Bromes bleibt Kalziumazetat unverändert zurück. Bei der trockenen Destillation entstehen kohlensaurer Kalk und Azeton, beim raschen Erhitzen bilden sich noch nebenbei empyreumatische Öle. Beim Erhitzen mit Ätzkalk entstehen kohlensaurer Kalk und Methan. Bei der Destillation mit Chlorkalk bildet sich Chloroform. Erhitzt man essigsauren Kalk mit arseniger Säure, so entsteht neben anderen Zersetzungsprodukten Kakodyl. Die Lösung von Kalziumazetat in Wasser färbt sich mit verdünnter Eisenchloridlösung rotgelb, mit konz. Eisenchloridlösung rotbraun. Beim Kochen mit Ferri- oder Chromisalz fallen basische Salze aus. Mit konz. Lösungen von Silbernitrat oder Merkuronitrat bilden sich weiße, glänzende Schuppen von Silberazetat bzw. Merkuroazetat.

Verwendung: Kalziumazetat dient zur Herstellung von Essigsäure durch Versetzen mit Schwefelsäure und Destillation der Essigsäure. Nach dem Amerik. Pat. 714484 leitet man bei einer Temperatur, die über dem Sp. der Essigsäure liegt, über essigsauren Kalk trockenes Salzsäuregas. Zur Herstellung von essigsaurem Natron setzt man die wäßrige Lösung mit Soda oder besser mit Natriumsulfat und Soda um. Beim langsamen Erhitzen auf 400° C erhält man aus Kalziumazetat Azeton. Aus 100 kg gewinnt man etwa 20 kg reines Azeton. Essigsaurer Kalk wird auch im Alizarindruck verwendet.

Deutschlands Außenhandel in Graukalk nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	20 510	4512	168	37
1906	20 099	4411	191	42
1907	25 020	6005	52	13
1908	17 394	3479	107	21
1909	23 545	4234	82,5	15
1910	17 859	3572	205	41
1911	20 409	4035	74,6	18
1912	21 690	4989	—	—

Preise: Kalziumazetat, % kg M.
roh, grau (80—82%) 36,00
gereinigt, weiß, flüssig (10° Bé) 29,00
„ , „ , fest 80,00
„ , für Alizarindruck 60,00
chem. rein, wasserfrei 120,00

Bezugsquellen: Buch und Landauer, Berlin SO, Melchiorstr. 4; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chemische Fabrik Pluder, GmbH., Pluder (Oberschlesien); Gewerkschaft Marienglück, Köln a. Rh., Wallrafplatz 2; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Hartmann und Hauers, GmbH., Hannover; Holzverkohlungsindustrie AG., Konstanz; Königswarter u. Ebell, Linden bei Hannover; M. B. Vogel, Leipzig-Lindenau.

Literatur:

S. Mierzinski, Die Industrie der Essigsäure und essigsauren Salze, Leipzig 1905.

Ed. Schenk.

Kalziumkarbid s. Azetylen.

Kalziumchlorid: Chlorkalzium; lat.: calcium chloratum; franz.: chlorure de calcium; engl.: chloride of calcium.
Chemische Zusammensetzung: $CaCl_2$.
Molekulargewicht: 111,0. Ca: 36,13%, Cl: 63,87%, $CaCl_2.6H_2O$: Mol.-Gew. 219,10. $CaCl_2$: 50,66%. H_2O: 49,34%.

Kristallisiertes Kalziumchlorid bildet farblose, hexagonale Säulen vom spez. Gew. 1,635 und von bitterem Geschmack. An der Luft sehr leicht zerfließlich. Die Kristalle schmelzen bei 29° unter Volumvergrößerung. An trockener Luft verlieren sie 5 Mol. Kristallwasser, bei 200° entweicht das 6. Molekül. Das wasserfreie Salz bildet eine weiße, poröse blasige und kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,26, die bei 806° schmilzt. An feuchter Luft zieht wasserfreies Kalziumchlorid begierig Wasser an, jedoch in geringerem Maße als konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd, und zerfließt dabei. Geschmolzenes Kalziumchlorid reagiert alkalisch. Bildungswärme $CaCl_2$: + 170,23 kcal; $CaCl_2$, $6H_2O$: + 191,98 kcal.

Kalziumchlorid ist in Wasser sehr leicht löslich. Lösungswärme für $CaCl_2$: — 18,723 kcal, von $CaCl_2.6H_2O$: — 7,55 kcal.

Volumgewichte der Lösungen von Kalziumchlorid in Wasser von 18,3° C (Schiff):

Vol.-Gew.	Proz. $CaCl_2.6H_2O$	Proz. $CaCl_2$
1,0039	1	0,507
1,0079	2	1,014
1,0119	3	1,521
1,0159	4	2,028
1,0200	5	2,535
1,0241	6	3,041
1,0282	7	3,548
1,0323	8	4,055
1,0365	9	4,562
1,0407	10	5,068
1,0449	11	5,575
1,0491	12	6,082
1,0534	13	6,587
1,0577	14	7,096
1,0619	15	7,601
1,0663	16	8,107
1,0706	17	8,611
1,0750	18	9,121
1,0794	19	9,625
1,0838	20	10,136
1,0882	21	10,643
1,0927	22	11,150
1,0972	23	11,657
1,1017	24	12,164
1,1062	25	12,670
1,1107	26	13,177
1,1153	27	13,684
1,1199	28	14,191
1,1246	29	14,698
1,1292	30	15,204
1,1339	31	15,711
1,1386	32	16,218
1,1433	33	16,725
1,1480	34	17,232
1,1527	35	17,738
1,1575	36	18,245
1,1622	37	18,752
1,1671	38	19,259
1,1719	39	19,766
1,1768	40	20,272
1,1816	41	20,779
1,1865	42	21,286
1,1914	43	21,793
1,1963	44	22,300
1,2012	45	22,806
1,2062	46	23,313
1,2112	47	23,820
1,2162	48	24,327
1,2212	49	24,834
1,2262	50	25,340
1,2312	51	25,847
1,2363	52	26,354
1,2414	53	26,861
1,2465	54	27,368
1,2516	55	27,874
1,2567	56	28,381
1,2618	57	28,888

Vol.-Gew.	Proz. $CaCl_2.6H_2O$	Proz. $CaCl_2$
1,2669	58	29,395
1,2721	59	29,902
1,2773	60	30,408
1,2825	61	30,915
1,2877	62	31,422
1,2929	63	31,929
1,2981	64	32,436
1,3034	65	32,942
1,3087	66	33,449
1,3140	67	33,956
1,3193	68	34,463
1,3246	69	34,970
1,3300	70	35,476

100 T. Wasser lösen bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Kalziumchlorid:

Temp.	T. $CaCl_2$	Temp.	T. $CaCl_2$
0°	49,6	40°	110
5°	54	50°	120
10°	60	60°	129
15°	66	70°	136
20°	74	80°	142
25°	82	90°	147
30°	93	95°	151
33°	100	99°	154
35°	104		

Die wäßrige Lösung enthält bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Kalziumchlorid (Hammerl):

Temp.	Proz. $CaCl_2$	Proz. $CaCl_2.6H_2O$
—22°	32,24	63,61
0°	36,91	72,82
7,39°	38,77	76,49
13,86°	41,03	80,95
19,35°	42,50	83,85
23,46°	44,15	87,11
24,47°	45,33	89,44
27,71°	46,30	91,35
29,53°	50,67	99,97

Sp. der wäßrigen Kalziumchloridlösungen:

Siedep.	Proz. $CaCl_2$	Siedep.	Proz. $CaCl_2$
100°	44,0	152°	178,2
115°	58,6	160°	212,1
120°	73,6	172°	276,1
130°	104,6	179,5°	325,0
140°	136,3		

Gefrierpunkte von Kalziumchloridlösungen verschiedener Konzentration (Pikkering, Ber. 27. (1894), 1385):

Proz. $CaCl_2$	Gefrierpunkt	Proz. $CaCl_2$	Gefrierpunkt
1	— 0,46°	28	—39,65°
2	— 0,95°	29	—43,55°
3	— 1,43°	30	—48,00°
4	— 1,91°	31	—46,95°
5	— 2,44°	32	—39,60°
6	— 3,03°	33	—31,77°
7	— 3,64°	34	—23,25°
8	— 4,31°	35	—16,25°
9	— 5,06°	36	— 9,85°
10	— 5,89°	37	— 4,00°
11	— 6,78°	38	— 1,45°
12	— 7,72°	39	+ 6,72°
13	— 8,70°	40	+ 10,88°
14	— 9,78°	41	+ 14,47°
15	—10,96°	42	+ 17,60°
16	—12,22°	43	+ 20,40°
17	—13,60°	44	+ 22,76°
18	—15,22°	45	+ 24,62°
19	—16,77°	46	+ 26,16°
20	—18,57°	47	+ 27,46°
21	—20,55°	48	+ 28,38°
22	—22,57°	49	+ 29,02°
23	—24,77°	50	+ 29,34°
24	—27,27°	51	+ 29,43°
25	—29,9°	52	+ 29,20°
26	—32,8°	53	+ 28,55°
27	—35,9°		

Elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen von Kalziumchlorid:

Prozentgehalt	Temp.	Leitfähigkeit
0,0055	18°	$984,10^{-11}$
0,0147	18°	$251,10^{-10}$
5	18°	$601,10^{-8}$
10	18°	$1067,10^{-8}$
20	18°	$1616,10^{-8}$
25	18°	$1665,10^{-8}$
30	18°	$1550,10^{-8}$
35	18°	$1277,10^{-8}$

Minimum der Zersetzungsspannung $CaCl_2$: 1,95 Volt.

Die spezifische Wärme einer Lösung von Kalziumchlorid in Wasser entspricht der Formel: $1,022—0,01603.p + 0,00016.p^2$, wobei p die Menge Salz in 100 T. Lösung bedeutet. Kalziumchlorid ist in Alkohol löslich. 10 T. Alkohol lösen bei 86° C 7 T. Kalziumchlorid.

Aus der Lösung wird durch Einleiten von Salzsäuregas oder durch Zusatz von konz. Salzsäure Kalziumchlorid ausgefällt. Natriumhydroxyd ist in Kalziumchloridlösung erheblich löslich, ohne daß Kalziumhydroxyd gefällt wird.

Verwendung: Kalziumchlorid dient zur Herstellung von met. Kalzium durch Elektrolyse von geschmolzenem Kalziumchlorid, von Kalziumaluminium nach DRP. 144777 durch Elektrolyse von geschmolzenem Kalziumchlorid mit geschmolzenem Aluminium als Kathode, wobei man Legierungen mit bis zu 97% Kalzium erhält, vom künstl. Kalziumfluorid durch Fällung einer Kalziumchloridlösung mit einer Lösung von Kaliumfluorid, von Bariumchlorid durch Glühen eines Gemenges von Schwerspatpulver mit Anthrazitgrus unter Zusatz von Kalziumchlorid, dann zur Herstellung von „Kalzine"-Kalziumgelatine zur hypodermatischen Kalkanwendung, von Kalkstickstoff nach DRP. 163320 durch Zusatz von 23% Kalziumchlorid zu Kalziumkarbid, wobei die Azotierung bei viel niedrigerer Temperatur und fast quantitativ verläuft. Kalziumchlorid dient auch zur Herstellung von Annaline, schwefelsaurem Kalk, der aus feinen Kristallnädelchen besteht, zum Füllen von Papier, zum Konservieren von Steinmassen, zum Besprengen von Straßen, zu feuerfesten Anstrichen, zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen, zur Herstellung von Kältemischungen: 5 T. krist. Kalziumchlorid und 3 T. Wasser ergeben eine Temperaturerniedrigung von + 10° auf — 15° C; 5 T. krist. Kalziumchlorid und 4 T. Schnee ergeben eine Abkühlung von 0° C auf — 50° C.

Preise: Kalziumchlorid,	% kg M.
roh, geschmolzen (70/75%)	11,00
„ , „ granuliert	25,00
„ , kalziniert (90/95%) in Brocken	10,00
„ , „ („) „ Pulver	17,00
„ , „ („) granuliert	26,00
techn. krist.	17,00
entwässert, weiß	34,00
flüssig (spez. Gew. 1,25)	9,50
chem. rein, krist.	30,00
„ „ , entwässert, granuliert	65,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik, Pommerensdorf b. Stettin; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin N 39; Chemische Fabrik Aubing Dr. Moritz Block, Aubing bei München; Chemische Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; Chemische Fabrik Kalk GmbH., Kalk a. Rh.; Chemische Fabrik Rhenania AG., Aachen; E. de Haen, chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Kunheim u. Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; Norddeutsche chemische Fabrik, Harburg in Harburg a. d. Elbe.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ders., Chemische Technologie der Neuzeit **1**.

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumfluorid: Fluorkalzium, Flußspat; lat.: calcium fluoratum; franz.: fluorure de calcium; engl.: fluoride of calcium.

Chemische Zusammensetzung: CaF_2.

Molekulargewicht: 78,0. Ca: 51,1%. F: 48,9%

Sandiges kristallinisches Pulver, kommt natürlich in Würfeln und Oktaedern vor (vgl. Steine I, 8) Spez. Gew. des gefällten und geglühten Kalziumfluorids: 3,150. Spez. Wärme 0,215. Dielektrizitätskonstante (Luft = 1) 6,8. Schmp. 902°. Bildungswärme $Ca(OH)_2aq$, $2HF.aq$ = 36,31 kcal. Verknistert beim Erhitzen. Beim Schmelzen vor dem Lötrohr entweicht etwas Fluorwasserstoff und es hinterbleibt schließlich poröses Kalziumoxyd; ähnlich wirkt Wasserdampf bei Schmelzhitze. Kochende Lösungen von Ätzalkalien oder schmelzende Ätzalkalien, sowie Wasserstoff oder Sauerstoff wirken auf Kalziumfluorid nicht ein. Schwefelsäure zersetzt in Kalziumsulfat und Fluorwasserstoff. Es wird durch schmelzende Alkalikarbonate unter Zusatz von Kieselsäure völlig zersetzt. In Wasser sehr schwer löslich, löslicher in kohlensäurehaltigem Wasser oder Ammoniumsalzlösungen; dabei entsteht etwas Ammoniumfluorid, das eine Trübung des Glases verursacht.

Verwendung: Kalziumfluorid dient zur Herstellung von Fluorverbindungen, von Flußsäure durch Destillation mit konz. Schwefelsäure in Gefäßen aus Blei, Platin, oder Eisen mit Bleihaube; dann zur Herstellung von Tiegeln, als Flußmittel, als Zuschlag bei der Herstellung von Roheisen zu kieseligen oder tonigen Erzen, dann als Zusatz (4—6%) zur Grundemail, zur Herstellung von halbdurchsichtigen oder undurchsichtigen Gläsern als Zusatz (10%) zu Kalziumkarbid zur Herstellung von Kalziumzyanamid, wobei Kalziumfluorid als neutrales Verdünnungsmittel katalytisch wirkt. Durch Zusatz von Kalziumfluorid kann die Reaktionstemperatur von 2400° auf 1600° erniedrigt werden. Ohne Flußspatzusatz werden durch den einwirkenden Stickstoff 10% des Karbids, bei Flußspatzusatz aber nur 2% des Karbids nicht umgesetzt.

Deutscher Außenhandel in natürlichem Kalziumfluorid (Flußspat) nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	17	—	16624	—
1908	9	0	14925	597
1909	75	2	14545	461
1910	62	2	18056	509
1911	58	1	23073	551
1912	38	1	21023	457
1913	22	1	25523	576

Im Jahre 1913 wurden ausgeführt: Nach Belgien: 4159 t, nach Österreich-Ungarn 10915 t.

Preise: Flußspat in Stücken M.

85—88 % CaF_2	10 t	80—120
85—90 % CaF_2	10 t	110—150
ca. 94—95 % CaF_2 für Maschinenguß, Nickel- und Zinkwerke	10 t	130—160
ca. 95 % CaF_2, für Kunst- und Hartguß auf Thomashütten	10 t	150—175
	% kg	M.
Flußspat, rein, in Stücken		4,00—5,50
„ „ „ Pulver		3,00—4,00
„ quarzfrei in Pulver		5,50—7,00
Kalziumfluorid, gefällt		90,00

Bezugsquellen: Flußspat: Wilhelm Minner, Arnstadt, Thüringen; Reimbold u. Strick, GmbH., Köln a. Rh., Gereonshaus; Anhaltisch-Oberschlesische Fluorwerke, Fluor bei Siptenfelde (Ostharz); Gewerkschaft Fluor, Liebenstein, Thüringen; Theodor Burger, Bergprodukte, Nürnberg; Kalziumfluorid: E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Humann u. Feisler, Dohna (Sachsen); Lehmann und Voß, Hamburg; Anhaltisch-oberschlesische Fluorwerke, Fluor bei Siptenfelde (Ostharz).

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumhydroxyd: gelöschter Kalk, Kalkhydrat; lat.: calcium hydroxydatum, calcaria hydrica; franz.: chaux hydratée; engl.: slaked lime.

Chemische Zusammensetzung: $Ca(OH)_2$.

Molekulargewicht: 74,12. CaO: 75,69 %, H_2O: 24,31 %.

Feines weißes Pulver. Spez. Gew. 2,078. Lösungswärme von $Ca(OH)_2$ in Wasser bei 15° C: + 3,00 kcal. Fast unschmelzbar. Das Hydratwasser entweicht erst bei gelinder Rotglut vollständig. An der Luft zieht Kalkhydrat Kohlensäure und Feuchtigkeit an.

In Wasser löslich. 1 T. Kalkhydrat löst sich bei 19° in 640 T. Wasser.

100 ccm gesättigtes Kalkwasser enthalten nach Guthrie g CaO:

Temp.	g CaO	Temp.	g CaO
5°	0,1350	40°	0,1119
10°	0,1342	50°	0,0981
15°	0,1320	60°	0,0879
20°	0,1293	70°	0,0781
25°	0,1254	80°	0,0740
30°	0,1219	90°	0,0696
35°	0,1161	100°	0,0597

In verdünnten wäßrigen Lösungen von Ätzalkalien und Chloriden ist Kalziumhydrat merklich löslicher, als in reinem Wasser. Löslich in Ammoniumchloridlösung, sowie in Zuckerlösungen und Glyzerin.

Die wäßrige Lösung ist farblos und schmeckt herb und schwach alkalisch. Reagiert stark alkalisch. An der Oberfläche bildet Kalkwasser bei Berührung mit Luft eine weiße Haut von kohlensaurem Kalk. Beim Verdunsten von Kalkwasser über konz. Schwefelsäure entstehen regelmäßige sechsseitige Tafeln oder Säulen.

Glüht man Kalkhydrat mit Kohlenstoff, so entstehen Kalziumoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff. Beim Glühen mit Eisenfeile bilden sich Kalziumoxyd, Eisenoxyd und Wasserstoff. Mit Säuren entstehen Kalziumsalze. Beim Kochen mit Alkalikarbonatlösungen entstehen Kalziumkarbonat und die Ätzalkalien; aus Ammoniumsalzen wird Ammoniak ausgetrieben. — Als Kalkmilch bezeichnet man ein Gemenge von festem Kalziumhydroxyd mit einer Kalziumhydroxydlösung.

(Tabelle s. S. 318.)

Verwendung: Kalziumhydroxyd dient zum Kaustischkochen von Alkalikarbonatlösungen, zur Gewinnung von Ammoniak aus ammoniakhaltigen Flüssigkeiten wie Gaswasser, zur Wiedergewinnung des Ammoniaks bei dem Ammoniaksodaverfahren. Auf eine gesättigte Salzsole (natürliche Sole) läßt man zuerst die nötige Menge Ammoniak und dann unter Druck Kohlensäure einwirken, wobei man die Temperatur unter 40° C hält. Dabei entstehen Natriumbikarbonat und Ammoniumchlorid. Letzteres wird durch gebrannten Kalk in Ammoniak und Kalziumchlorid zersetzt. Bei der Einwirkung von verdünntem gasförmigem Chlor auf Kalkmilch von 20—23° Bé und bei etwa 60° C entsteht Kalziumchlorat,

Volumgewicht und Gehalt von Kalkmilch an Ätzkalk bei 15° C (Lunge und Blattner).

Grad Beaumé	Gew. v. 1 L Kalkmilch in g	g CaO in 1 L	CaO Gew.-Proz.
1	1007	7,5	0,745
2	1014	16,5	1,64
3	1022	26	2,54
4	1029	36	3,54
5	1037	46	4,43
6	1045	56	5,36
7	1052	65	6,18
8	1060	75	7,08
9	1067	84	7,87
10	1075	94	8,74
11	1083	104	9,60
12	1091	115	10,54
13	1100	126	11,45
14	1108	137	12,35
15	1116	148	13,26
16	1125	159	14,13
17	1134	170	15,00
18	1142	181	15,85
19	1152	193	16,75
20	1162	206	17,72
21	1171	218	18,61
22	1180	229	19,40
23	1190	242	20,34
24	1200	255	21,25
25	1210	268	22,15
26	1220	281	23,03
27	1231	295	23,96
28	1241	309	24,90
29	1252	324	25,87
30	1263	339	26,84

das mit Kaliumchlorid zu Kaliumchlorat umgesetzt wird. Zur Herstellung von Kalziumsuperoxyd läßt man auf Kalkhydrat Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd einwirken. Für die Gewinnung von Wasserstoff für technische Zwecke erhitzt man gelöschten Kalk mit Zink, Eisen oder Kohle (Anthrazit). Gelöschter Kalk dient ferner als Anstrich, zur Herstellung von Mörtel und Zement, als Düngemittel, zum Reinigen von sauren Gasen, zum Reinigen von Kesselspeisewasser, von Abwässern (von Bleichereien, Brauereien und Brennereien) nach Nahnsen-Müller, DRP. 31864 durch Versetzen derselben mit Kalkmilch mit oder ohne Zusatz von Eisenvitriol. Für Abwässer aus Farbenfabriken und Färbereien, aus Leimfabriken, Papier- und Zellulosefabriken aus Zuckerfabriken, Wollwäschereien, Schlachthäusern und Abdeckereien verwendet man zur Reinigung ebenfalls Kalkmilch mit oder ohne Zusatz von Magnesiumchlorid und Eisenvitriol. In der Seifenindustrie wird Kalkhydrat verwendet zum Verseifen von Fetten (Kalkverseifung), z. B. mit Zusatz von 3% Kalk in Form von Kalkmilch und bei 10 atm, Druck, wobei fettsaurer Kalk entsteht. Die Kalkseife wird dann mit Schwefelsäure zersetzt. Oder die Fette werden nach dem Verfahren von Krebik (DRP. 155108) mit Kalkhydrat bei 100° C. verseift, die Kalkseife wird vom Glyzerin getrennt und hierauf mit Sodalösung behandelt, wobei man die Seifenlösung neben unlöslichem kohlensaurem Kalk erhält. Kalziumhydroxyd dient zum Reinigen von pflanzlichen Fetten (zur Entfernung der freien Fettsäuren), zur Herstellung konsistenter Fette z. B. von Staufferfett durch Kochen von fetten Ölen oder festen Fetten unter Zusatz von Mineral- oder Harzölen mit einer zur Verseifung ungenügenden Menge Kalkmilch (oder Sodalösung oder Zinkoxyd), von Wagenfetten aus Harzöl mit Kalk unter Zusatz von Mineralöl und Farbstoffen wie Chromgelb, Ultramarin oder Ruß. In der Gerberei wird Kalkhydrat benutzt zum Enthaaren der Felle, zum Äschern der Häute (12 g Kalk in 2 L Wasser auf 1 kg Hautgewicht), zum Bäuchen von Baumwolle, indem man sie durch dicke Kalkmilch zieht und dann im Bäuchkessel (Hochdruckkessel) kocht. Kalkmilch dient in der Zuckerindustrie zur Scheidung des Rohsaftes durch Erhitzen des Saftes auf 80° C, Versetzen mit 2—3% Kalk in Form von Kalkmilch von 20° Bé und nachherige Behandlung mit Kohlensäure, sowie zur Scheidung und Verarbeitung von Melasse. Kalkhydrat wird weiter verwendet in der Bleicherei, in der Färberei, z. B. zur Herstellung der Indigoküpe, dann zum Nachweis von Kohlensäure und in der Medizin als Arzneimittel.

An Stelle von Kalziumhydroxyd kann in manchen Fällen Magnesiumoxyd, gebrannter Magnesit, verwendet werden.

	% kg M.
Preise: Kalkhydrat (aus Marmorkalk)	17,00

Bezugsquellen: z. B. Dr. Höhn & Co. in Düsseldorf; Neupert & Co. in Wunsiedel (Bayern).

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumhypochlorit: Chlorkalk, Bleichkalk; lat.: calcaria chlorata; franz.: chlorure de chaux; engl.: chloride of lime, bleaching powder.

Weißes und lockeres Pulver von chlorähnlichem Geruch, mit meist 37—40% wirksamem Chlor und weniger als 1% überschüssigem Kalziumchlorid. Guter Handelschlorkalk enthält in wässriger Lösung auf 1 L z. B.:

	Bleichendes Chlor	72,17 g
	Chloridchlor	6,74 g
	Chloratchlor	0.13 g
	Kalk	65,53 g
oder		
	$CaOCl_2$	129,09 g
	$CaCl_2$	10,54 g
	$Ca(ClO_3)_2$	0,38 g
	$Ca(OH)_2$	4,21 g

Chlorkalk zersetzt sich an der Luft unter der Einwirkung der Kohlensäure in kohlensauren Kalk und unterchlorige Säure, die in Sauerstoff und Chlor zerfällt. Er zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von Sauerstoff und unter Wärmeentwicklung, die sich bis zur Entzündung und Explosion steigern kann. Die Zersetzung wird gemäßigt durch kühle Lagerung im Dunkeln und in lose geschlossenen Gefäßen. Sie wird durch Wärme und Sonnenlicht beschleunigt. Beim Erhitzen entwickelt Chlorkalk Sauerstoff und bildet dabei Kalziumchlorat und Kalziumchlorid. Beim Liegen an feuchter Luft zieht Chlorkalk Wasser an und zerfließt langsam unter Zersetzung. In beiden Fällen büßt er dabei seine bleichende und oxydierende Wirkung ein.

Mit Wasser bildet Chlorkalk unter Erwärmen einen voluminösen Brei. Mit viel Wasser lösen sich Kalziumhypochlorit, Kalziumchlorid und Kalziumhydroxyd. Die wäßrige Lösung ist farblos, reagiert stark alkalisch, wirkt bleichend und riecht schwach nach Chlor.

Volumgewichte von Chlorkalklösungen, hergestellt aus Chlorkalk mit etwa 35% wirksamem Chlor bei 15° C (W. Ebert).

Vol.-Gew.	Grad Beaumé	Wirksames Chlor in g auf 1 L
1,0018	0,26	1,0
1,0025	0,36	1,40
1,0036	0,52	2,0
1,005	0,73	2,71
1,0054	0,78	3,0
1,007	1,03	4,0
1,009	1,29	5,0
1,01	1,43	5,88
1,0108	1,54	6,0
1,0126	1,78	7,0
1,014	2,02	8,0
1,015	2,13	8,48
1,016	2,27	9,0
1,0177	2,51	10,0
1,0194	2,75	11,0
1,02	2,89	11,41
1,025	2,97	12,0
1,0226	3,19	13,0
1,024	3,41	14,0
1,025	3,52	14,47
1,0258	3,63	15,0
1,0275	3,86	16,0
1,029	4,09	17,0
1,03	4,20	17,36
1,031	4,33	18,0
1,0325	4,54	19,0
1,034	4,77	20,0
1,035	4,88	20,44
1,0357	4,97	21,0
1,0374	5,20	22,0
1,039	5,41	23,0
1,04	5,55	23,75
1,0407	5,64	24,0
1,042	5,86	25,0
1,044	6,08	26,0
1,045	6,21	26,62
1,046	6,31	27,0
1,0474	6,53	28,0
1,049	6,73	29,0
1,05	6,87	29,60
1,0506	6,95	30,0
1,0539	7,38	32,0
1,055	7,52	32,68
1,057	7,79	34,0
1,06	8,11	35,81
1,0603	8,21	36,0
1,0633	8,59	38,0
1,065	8,81	39,10
1,0664	8,99	40,0
1,0695	9,38	42,0
1,07	9,44	42,31
1,0726	9,77	44,0
1,075	10,07	45,7
1,0756	10,14	46,0
1,0786	10,52	48,0
1,08	10,69	48,9
1,0817	10,89	50,0
1,0848	11,28	52,0
1,085	11,3	52,27
1,09	11,92	55,18
1,10	13,23	61,50
1,105	13,82	64,50
1,106	13,94	65,33
1,110	14,41	68,00
1,1105	14,47	68,40
1,115	14,99	71,50
1,1155	15,05	71,79

Löslich in 20 T. Wasser unter Hinterlassung eines geringen unlöslichen Rückstandes.

Verdünnte Säuren, auch Salzsäure und Salpetersäure machen aus Chlorkalk unterchlorige Säure (HOCl) frei, die abdestilliert werden kann. Mit konz. Säuren wird Chlorgas entwickelt. Chlorkalklösung zersetzt sich mit Ammoniak beim Kochen zu Kalziumchlorid und Stickstoff. Manche Metalloxyde, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Kobaltoxyd, Braunstein entwickeln aus Chlorkalk Sauerstoff; mit Aluminium oder Magnesium entwickelt Chlorkalk langsam fast reinen Wasserstoff.

Beim Kochen mit Bikarbonatlösung wird er zu Kalziumkarbonat, Kohlensäure und Sauerstoff zersetzt. Kaliumpermanganatlösung wird durch Chlorkalk nicht entfärbt. Manganchlorür oder Bleinitrat werden zu Braunstein, resp. zu Bleisuperoxyd oxydiert. Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure, Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert. Organische Farb- und Riechstoffe werden gebleicht bzw. zerstört.

Der Geschmack des Chlorkalks ist ätzend und schrumpfend. Chlorkalkstaub verursacht juckenden und brennenden Hautausschlag und Brandwunden.

Der Wert des Chlorkalks wird bestimmt nach Gewichtsprozenten Chlor oder nach Graden Gay-Lussac (franz. Grade), die angeben, wieviel Liter Chlorgas von 0° und 760 mm Druck aus 1 kg Chlorkalk zu erhalten sind. Die in England, Deutschland, Rußland und Amerika gebräuchlichen Grade geben die Gewichtsmenge Chlor in 100 T. Chlorkalk an (1 L Chlor = 3,17763 g bei 0° C und 760 mm Druck).

Grade Gay-Lussac	Proz. Chlor	Grade Gay-Lussac	Proz. Chlor
63	20,02	96	30,51
64	20,34	97	30,82
65	20,65	98	31,14
66	20,97	99	31,46
67	21,29	100	31,78
68	21,61	101	32,09
69	21,93	102	32,41
70	22,24	103	32,73
71	22,56	104	33,05
72	22,88	105	33,36
73	23,20	106	33,68
74	23,51	107	34,00
75	23,83	108	34,32
76	24,15	109	34,64
77	24,47	110	34,95
78	24,79	111	35,27
79	25,10	112	35,59
80	25,42	113	35,91
81	25,74	114	36,22
82	26,06	115	36,54
83	26,37	116	36,86
84	26,69	117	37,18
85	27,01	118	37,50
86	27,33	119	37,81
87	27,65	120	38,13
88	27,96	121	38,45
89	28,28	122	38,77
90	28,60	123	39,08
91	28,92	124	39,40
92	29,22	125	39,72
93	29,55	126	40,04
94	29,87	127	40,36
95	30,19	128	40,67

Der Gehalt eines Chlorkalks an wirksamem Chlor kann festgestellt werden nach der Methode von Penot-Mohr. Man verreibt 3,55 g Chlorkalk mit Wasser und füllt auf 500 ccm auf. 50 ccm dieser Flüssigkeit versetzt man mit Arsenlösung (4,95 g As_2O_3 in 1 l Wasser), bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird; dann fügt man zu der Flüssigkeit Stärke hinzu (Stärke mit Chlorzink angemacht) und titriert mit $^n/_{10}$ Jodlösung (12,7 g Jod und 18 g Kaliumjodid in 1 l Wasser) bis zur Blaufärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Arsenlösung abzüglich der Anzahl der verbrauchten ccm Jodlösung ergeben den Prozentgehalt des Chlorkalkes an wirksamem Chlor. Für die Analyse von verdünnten, im Bleichereibetriebe gebrauchten Chlorkalklösungen titriert man mit einer Indigolösung aus 15 g Indigokarminteig und 10 g Schwefelsäure von 66° Bé in 1 L Wasser. 1 Volumen dieser Lösung wird durch 1 Volumen einer Chlorkalklösung von ½° Bé entfärbt.

Verwendung: Chlorkalk findet Anwendung zur Herstellung von Sauerstoff z. B. durch Erhitzen einer konzentrierten und geklärten Chlorkalklösung auf 70—80° C unter Zusatz von 0,1—0,5% ihres Gehaltes an Kobaltoxyd, von Chlor durch Behandlung mit Salzsäure, von Chloroform durch Erwärmen von Chlorkalklösung mit Alkohol auf 60° C (4 T. Chlorkalk, 3 T. Alkohol und 13 T. Wasser) oder durch Erwärmung einer Chlorkalklösung mit Azeton. Zur Herstellung von Eau de Labarraque setzt man Chlorkalk mit Sodalösung, zur Herstellung von Magnesia-, Tonerde- oder Zinkbleichflüssigkeiten setzt man Chlorkalk mit den entsprechenden Sulfaten, (z. B. Magnesiumsulfat) um. Chlorkalk dient zum Bleichen von Strohpapiergeweben, von Baumwolle (Zusatz von 2 bis 12% der zu bleichenden Menge bei 3 bis 9 Stunden Bleichdauer und 30—35° C oder Verwendung einer etwa 3° Bé starken Lösung) von Palmöl, Baumwollsamenöl, Bienenwachs. Die bleichende Wirkung des Chlorkalks wird durch Zusatz von geringen Mengen Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure erhöht. Chlorkalk dient ferner zum Reinigen von Trinkwasser durch Zusatz von 4—400 mg Chlorkalk = 1—100 mg aktivem Chlor auf 1 L Wasser, wobei der Überschuß des Chlorkalkes durch Natriumthiosulfat, Kalziumbisulfat, Natriumsulfit oder durch Filtration über Eisenfeilspäne oder Eisenblechschnitzel entfernt werden kann (M. Traube, Z. Hyg., 16, 149, Bassenge, Z. Hyg. 20, 227 und A. Lode (A. Hyg. 24, 236). Chlorkalk dient zum Entfuseln von Spiritus, in Verbindung mit Bleichromat zum Reinigen von Azetylen, zur Herstellung von Farbstoffen, in der Zeugdruckerei, in der Medizin und als fäulniswidriges Oxydations- und Desinfektionsmittel.

Die *Produktion* Deutschlands an Chlorkalk schätzte Witt im Jahr 1901 auf 55000 t. Nach Baruf betrug die Produktion im Jahre 1905: 85000 t.

Nach Hasenclever wurden im Jahre 1904 260000 t Chlorkalk erzeugt (Chem. Ind. 1905, 53); davon wurden hergestellt:

	In Deutschland	England	Frankreich	Amerika	Österr.-Ungarn	Spanien Italien	Rußland
Durch Elektrolyse . . . %	65	18	19	100	66	55	54
Aus dem Leblanc-Prozeß . %	35	82	81	—	34	45	46

Chlorkalkproduktion nach Duisberg (Z. angew. Ch. **35**, 6 (1912).

	Deutschl.	Welt
Chlorkalk	100 000 t	300 000 t
Davon elektrolytisch	70 000 t	150 000 t

Deutschlands Außenhandel in Chlorkalk, Bleichlaugen und anderen Hypochloriten nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	342	31	30 667	2760
1906	1372	115	29 495	2070
1907	1723	115	24 946	2245
1908	1465	132	23 906	2151
1909	1223	110	27 314	2458
1910	1266	114	24 735	2226
1911	1079	98	27 107	2922
1912	1021[1])	102	32 085[2])	4917
1913	1112[1])	111	36 473	5399

[1]) Einschließlich Bariumsuperoxyd.
[2]) Einschließlich Bariumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.

Eingeführt wurden im Jahre 1913: Von Frankreich 919,2 t, von Großbritannien 33,8 t; ausgeführt wurden: Nach Belgien 1540,4 t, nach Großbritannien 7438,1 t, nach Italien 1917,7 t, nach Norwegen 2642,2 t, nach Österreich-Ungarn 2264,9 t, nach Rußland 621,0 t, nach Finnland 2492,7 t, nach Schweden 3767,0 t, nach der Schweiz 1462,1 t, nach den Vereinigten Staaten 8263,4 t.

Preis: Chlorkalk % kg M. 10,00—12,00.

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik, Pommerensdorf bei Stettin; Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; Chemische Fabrik Rhenania AG., Aachen; Chemische Werke Florian & Co., Britz bei Berlin, Chausseestr. 68; Deutsche Solvay-Werke AG., Bernburg; Gehe & Co. AG., Dresden-N.; Dr. Herrmann Ostermayer, München, Karl Theodorstr. 1; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt; Verein chemischer Fabriken, Mannheim; Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall AG., Leopoldshall-Staßfurt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **1.**
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumkarbonat: kohlensaurer Kalk (Kalkstein, Kreide, Marmor); lat.: calcium carbonicum; franz.: carbonate de chaux; engl.: carbonate of calcium, lime, chalk.

Chemische Zusammensetzung: $CaCO_3$.

Molekulargewicht: 100,1; CaO: 56,04%, CO_2: 43,96%.

Weißes amorphes oder kristallinisches Pulver. Gefälltes amorphes Kalziumkarbonat wandelt sich unterhalb 30° C in Kalkspatkristalle, oberhalb 30° C in Aragonitkristalle um. Kocht man Aragonitkristalle mit einer verdünnten Kobaltnitratlösung, so entsteht ein lila-roter Niederschlag von basischem Kobaltnitrat. Bei der gleichen Behandlung bleibt Kalkspat weiß oder färbt sich nur schwach gelblich. Kalkspat bildet zahlreiche trigonalskalenoedrische Kristallformen. $\alpha = 101° 55'$ (a:c = 1:0,8543) (Groth, Chem. Kristallogr. II, Leipzig, 1908, 206). D: 2,70—2,72. Der farblose und durchsichtige Kalkspat bricht das Licht doppelt und heißt isländischer Doppelspat. Dielektrizitätskonstante (Luft = 1) für Kalkspat: 8,0. Aragonit kristallisiert rhombisch bipyramidal a:b:c = 0,6228:1:0,7204. D: 2,93—2,95, härter als Kalkspat. Aragonit zerfällt bei geringer Erwärmung infolge Umlagerung in Kalkspat zu Pulver. Bildungswärme für Kalziumkarbonat (CaO, CO_2, aq.) = + 18,51 kcal. Kohlensaurer Kalk leuchtet im Kathodenlicht sehr stark.

In Wasser schwer löslich. 1 L Wasser löst bei 8,7°: 10,04 mg $CaCO_3$, bei 18° C: 13 mg $CaCO_3$. 1 T. $CaCO_3$ löst sich bei 12° C in 9662 T. Wasser. Löslich in kohlensäurehaltigem Wasser als Kalziumbikarbonat. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen oder durch Zusatz von Kalkwasser wieder Kalziumkarbonat aus. Leicht löslich, wenn frisch gefällt, in Ammonium-

salzlösungen. Als feuchtes Pulver reagiert Kalziumkarbonat ganz schwach alkalisch. Die wäßrige Lösung wird durch naszierenden Wasserstoff zu Kalziumformiat reduziert.

Kalziumkarbonat dissoziiert beim Erhitzen auf 825° C in Kalziumoxyd und Kohlensäure. Bei sehr hohen Temperaturen, namentlich bei Gegenwart von Eisen und Aluminium, kann der Kalk totgebrannt werden, d. h. er verliert dann die Fähigkeit, sich mit Wasser zu löschen. Mit verdünnten Säuren entstehen die entsprechenden Kalziumsalze, wobei Kohlensäure entweicht. Erhitzt man kohlensauren Kalk mit Schwefel und Wasser, so entsteht bei 120 bis 130° C Kalziumsulfid, bei 150° Kalziumpolysulfid. Chlorwasser löst zu Kalziumchlorid und unterchloriger Säure unter Freiwerden von Kohlensäure. Mit Ammoniumchloridlösung findet beim Kochen Bildung von Kalziumchlorid, Ammoniak und Kohlensäure statt. Mit Dinatriumorthophosphat bilden sich sekundäres Kalziumorthophosphat ($CaHPO_4$) und Natriumbikarbonat.

Verwendung: Kalziumkarbonat dient zur Herstellung von Kalziumoxyd (Ätzkalk, Marmorkalk) und Kohlensäure, als Neutralisationsmittel, z. B. in der chemischen Analyse und für säurehaltige Abwässer, z. B. von Pulverfabriken, dann als Füll- und Beschwerungsmittel für Kautschuk, Papier, besonders für Dünndruckpapiere, Zigarettenpapier, als Düngemittel und für die Glasfabrikation. (S. a. Steine II, B, 1.)

Die leichten Varietäten enthalten einen gewissen Prozentsatz von kohlensaurer Magnesia.

Preise: Kalziumkarbonat, % kg M.

natürlich präpariert	10,00
„ Marmor	20,00
gefällt, techn. schneeweiß, leicht	23,00
„ , „ „ , sehr leicht	25,00
„ , chem. rein	110,00

Kohlensaurer Kalk als Düngemittel (Preise August 1917) 1 t M.

Stückkalk	22,50
Kalkdüngemehl mit 95% $CaCO_3$	24,00
Gebrannter Stückkalk	36,00
Kohlensaurer Düngekalk	9,00
Gemahlener Kalkmergel	16,00
Scheideschlamm aus Zuckerfabriken	8,00
Humuskalkstoff	6,00
Düngerasche, lose	8,00

Bezugsquellen: Kalziumkarbonat: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer AG., Grünau bei Berlin; Carl Dicke & Co., Barmen; Eßlinger Farben- und Firnisfabrik Karl Grünzweig, Eßlingen a. N. (präpariert); „Lipsia", chemische Fabrik AG., Mügeln (Bez. Leipzig); Kausch & Co., chem. Fabrik, Hamburg-Lüneburg; Th. Goldschmidt AG. chemische Fabrik, Zweigniederlassung, Mannheim-Rheinau; Saline Lüneburg, Lüneburg (präzipitiert); Neupert & Co., Wunsiedel (Bayern); Wesenfeld, Dicke & Co. in Barmen-Rittershausen (präzipitiert); Marmorkalkspat, Marmor: z. B. Weiß- und Schwarzkalkwerke, Marktredwitz i. Bay.; Marmormehl, Marmorfilterkies: Marmorwerk Fürstenberg, Post Grünhain i. Sachs.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumnitrat: Kalksalpeter, salpetersaurer Kalk, Norgesalpeter; lat.: calcium nitricum; franz.: nitrate de chaux; engl.: nitrate of calcium.

Chemische Zusammensetzung: $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$.

Molekulargewicht: 236,28. CaO: 23,7%, N_2O_5: 45,7%, H_2O: 30,6%.

Monokline, prismatische Kristalle vom spez. Gew. $D_{15,5^0} = 1,90$, die an der Luft leicht zerfließlich sind. Über konzentrierter Schwefelsäure verliert das Salz sein Kristallwasser. Das 4. Molekul Kristallwasser entweicht bei 100° erst nach einiger Zeit. Kalziumnitrat schmilzt beim Erhitzen zu einer öligen Flüssigkeit, wobei es nach dem Schmelzen beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur noch einige Zeit flüssig bleibt. Die Flüssigkeit erstarrt unter Entwicklung von Wärme beim Impfen mit einem Kristall. Sp. des geschmolzenen wasserhaltigen Salzes: 132° C.

Kalziumnitrat ist in Wasser sehr leicht löslich. 100 ccm Wasser lösen bei 15° C 110 g, bei 100° 330 g wasserfreies Salz. Lösungswärme von $Ca(NO_3)_2$ in Wasser: 3,943 kcal, in Alkohol: 8,71 kcal von $Ca(NO_3)_2$ $4H_2O$ in Wasser: — 8,354 kcal, in Alkohol: — 1,835 kcal.

Volumgewichte der Lösungen von Kalziumnitrat in Wasser von 17,5° C (Franz).

Proz. $Ca(NO_3)_2$	Vol.-Gew.	Proz. $Ca(NO_3)_2$	Vol.-Gew.
1	1,009	35	1,328
5	1,045	40	1,385
10	1,086	45	1,447
15	1,129	50	1,515
20	1,174	55	1,587
25	1,222	60	1,666
30	1,272		

In Alkohol löslich, löslich in flüssigem Ammoniak.

Erstarrungstemperatur der wäßrigen Lösungen:

Beginn der Erstarrung	Gew.-Proz. $Ca(NO_3)_2$	Beginn der Erstarrung	Gew.-Proz. $Ca(NO_3)_2$
— 1,1°	5	— 6,5°	20
— 2,3°	10	— 9,3°	25
— 4,2°	15	— 12,9°	30

Aus der wäßrigen Lösung fällt konz. Salpetersäure Kalziumnitrat als Kristallpulver aus. In der gesättigten Lösung lösen sich Ätzalkalien ohne Abscheidung von Ätzkalk und umgekehrt löst sich Ätzkalk in konz. Lösungen von Alkalisalpeter.

Das wasserfreie Salz bildet eine weiße Masse von scharfem und bitterem Geschmack. Spez. Gew. 2,472. Beim Erhitzen über den Schmp. findet Zersetzung in Kalziumoxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd statt. Gasförmige Salzsäure wirkt nicht ein.

Verwendung: Kalziumnitrat dient zur Herstellung von Kalium- oder Natriumnitrat durch Umsetzung mit Pottasche, Kaliumchlorid oder Soda oder Natriumsulfat, ferner dient es in der Gasglühlichtindustrie und als Düngemittel.

Preise: Kalziumnitrat, % kg M.

techn.	32,00
gereinigt, weiß, geschmolzen	65,00
chem. rein (f. Beleuchtungszwecke)	180,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Dr. G. P. Droßbach & Co., Freiberg (Sachsen); E. de Haen, chemische Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Lehmann und Voß, Hamburg; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumoxyd: Ätzkalk, Weißkalk, gebrannter Kalk; lat. calcium oxydatum, calcaria usta; franz.: chaux caustique; engl.: quicklime.

Chemische Zusammensetzung: CaO.

Molekulargewicht: 56,1. Ca: 71,48%, O: 28,52%.

Weiße, leicht zerreibliche, erdige Masse vom spez. Gew. 3,25. In der Knallgasflamme schwer, im elektrischen Lichtbogen leicht schmelzbar. Das aus kristallisiertem Kalziumkarbonat hergestellte Kalziumoxyd leuchtet in Kathodenlicht sehr stark. Bildungswärme Ca (fest), O (gasf.) = CaO (fest) + 151,90 kcal, Ca + O_2 + H_2 = $Ca(OH)_2$ (fest) + 229,1 kcal. Unveränderlich in trockener Luft, in feuchter Luft allmählich Kalziumhydroxyd bildend.

Kalziumoxyd geht bei Berührung mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung, wobei sich sogar Holz, Stroh, Schwefel, Schießpulver entzünden können, in ein zartes, weißes Pulver von Kalziumhydroxyd über. Sogar bei Anwendung von Eis zum Löschen des Kalkes kann die Temperatur auf 100° steigen. Mit wenig Wasser erhält man gelöschten Kalk als staubfeines Pulver, mit mehr Wasser Kalkbrei bis Kalkmilch.

Kalziumoxyd ist eine starke Base, es wirkt ätzend und bläut rotes Lackmuspapier. An der Luft zieht es Kohlensäure und Wasser an. Bei hoher Temperatur wird Kalziumoxyd zu met. Kalzium reduziert. Im Knallgasgebläse strahlt gebrannter Kalk ein blendend weißes Licht aus (Drummondsches Kalklicht). Im Vakuum phosphoresziert es lebhaft orangegelb.

Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösung und in Wasser (A. Lamy):

Temp.	100 ccm 10proz. Zuckerlösung lösen g CaO	100 ccm Wasser lösen g CaO
0°	25,0	1,4
15°	21,5	1,3
30°	12,0	1,17
50°	5,3	0,96
70°	2,3	0,79
100°	1,55	0,60

Löslichkeit von Kalk in Kalziumchloridlösungen von verschiedenem Gehalte in g CaO auf 100 ccm Kalziumchloridlösung.

	20°	40°	60°	80°	100°
Wasser	0,1374	0,1162	0,1026	0,0845	0,0664
5% $CaCl_2$-Lösung	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
10% „ „	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,1389
15% „ „	0,1993	0,1781	0,1706	0,1736	0,1842
20% „ „	0,1857	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
25% „ „	0,1661	0,3020	0,2989	0,3261	0,3714
30% „ „	0,1630	0,3684	0,3667	0,4112	0,4922

Löslichkeit von Kalk in Wasser (Lamy):

Temp.	Proz. CaO aus Nitrat	Marmor	Hydroxyd
0°	0,1362	0,1381	0,1430
10°	0,1311	0,1342	0,1384
15°	0,1277	0,1299	0,1344
30°	0,1142	0,1162	0,1195
45°	0,0996	0,1005	0,1033
60°	0,0844	0,0868	0,0885
100°	0,0562	0,0576	0,0584

In allen diesen Fällen ist aber der Kalk in Form vom Kalziumhydrat gelöst (s. d.).

Verwendung: Kalziumoxyd dient zur Herstellung von Kalziumhydroxyd, gelöschtem Kalk, Kalkmilch, zur Fabrikation von Chlorkalk und Kaliumchlorat über Kalziumchlorat, von Kalziumkarbid aus gebranntem Kalk und Kohle. Für die Erzeugung von 1000 kg Karbid benötigt man 950 kg Kalk und 650 kg Kohle. Es dient ferner zum Kaustischkochen von Soda- oder Pottaschelösung, zur Gewinnung von Ammoniak aus Ammoniumsalzen und aus Gaswasser, ferner zur Trockenscheidung des Zuckerrübenrohsaftes, indem man gebrannten Kalk als Pulver oder in Stücken im Rohsaft löscht und dann saturiert. Gebrannter Kalk dient in der Seifenindustrie zum Verseifen von Fetten durch Zusatz von 2—3% Kalk und Erhitzen im Autoklaven bei einem Druck von etwa 8—10 Atmosphären, auch zum Reinigen von pflanzlichen Fetten durch Neutralisation der freien Fettsäuren. Gebrannter Kalk dient ferner zum Entwässern von Flüssigkeiten, zum Austrocknen von Räumen, als Füll- und Beschwerungsmittel für Kautschuk, als Zusatz beim Schmelzen von Platin, als Zusatz zum Glassatz bei der Herstellung von Kalkgläsern, als schlackenbildender Zusatz bei metallurgischen Prozessen, zur Herstellung feuerfester Ziegel: 10 T. gepulverter Kalk werden mit 100 T. Quarzsand und wenig Wasser zu Ziegeln stark zusammengepreßt.

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Aus Belgien: 660397 t, von Dänemark 60114 t, von Frankreich 239966 t, von Österreich-Ungarn 137386 t, von Schweden 208487 t; ausgeführt wurden: Nach Frankreich 105275 t, nach Holland 70204 t, nach Österreich-Ungarn 68233 t, nach Rußland 13008 t, nach der Schweiz 5460 t.

Preise: Ätzkalk	% kg M.
Ia	5,00
aus Marmor (Marmorkalk)	9,00—13,00
„ „ , rein weiß	30,00

Deutscher Außenhandel an gebranntem Kalk, gelöschtem Kalk und Kalkmörtel (nach Menge und Wert):

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	133 648	—	17 972	—
1908	108 786	2 176	13 319	267
1909	84 650	1 608	14 442	308
1910	84 266	1 085	18 445	362
1911	98 162	1 767	28 674	468
1912	1 154 831[1]	16 123	262 150	2727
1913	1 318 524[2]	19 574	278 781	2639

[1]) Kalk, natürl., kohlens., Dolomit, roh und gebrannt, Kalk gebrannt und gelöscht.

[2]) Kalk, natürl., kohlens., Dolomit, roh, 646 978 t, Kalk, gebrannter in Stücken, Dolomit, gebrannter (Ätzkalk, Gaskalk): 671 436 t; Kalk gelöscht 73 t, Kalkmörtel 36 t.

Bezugsquellen: Arthur Barth, Hamburg; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; E. de Haen, chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Dr. Paul Lohmann in Hameln a. d. Weser; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt; Gebrannter Kalk, Weißkalk: Dornburg-Steudnitzer Portland-Zement und Kalkwerke Ollendorf und Levin, Steudnitz bei Dornburg a. S.; Kalk- und Portland-Zementwerke Schlehdorf, GmbH., Schlehdorf (Oberbayern); Pommersche Kalksteinwerke, GmbH., Zarnglaff bei Rackitt in Pommern; Rheinisch-Westfälische Kalkwerke AG., Dornap (Rheinland); Schraplauer Kalkwerk, AG., Schraplau (Reg.-Bez. Merseburg) und viele andere.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumpermanganat, übermangansaurer Kalk; lat.: calcium permanganicum; frz.: permanganate de chaux; engl.: permanganate of calcium.

Chemische Zusammensetzung: $CaMn_2O_8 . 5H_2O$. Mol.-Gew. 368. CaO: 15,22%, Mn_2O_7: 60,33%, H_2O: 24,45%. In Wasser sehr leicht löslich. Die gesättigte Lösung hat das spez. Gew. 1,8. Kalziumpermanganat wirkt sehr stark oyxdierend. Alkohol wird unter Feuererscheinung verbrannt.

Verwendung: Kalziumpermanganat dient als Desinfektionsmittel (s. d. 48), zum Reinigen von Trinkwasser. Es wirkt durch Oxydation und Flockenbildung des entstehenden Manganoxydhydrats. Auch zum Reinigen von Zuckersäften wird es verwandt.

Preise: Kalziumpermanganat
techn. 1 kg M. 6,00
chem. rein 1 kg M. 13,00

Bezugsquellen: E. de Haen, chemische Fabrik „List" in Seelze bei Hannover; Königswarter und Ebell in Linden bei Hannover.

Literatur:

Über die Verwendung von Kalziumpermanganat zur Reinigung von Trinkwasser siehe: Bordas u. Girard, Rev. d'Hyg. **1895**, 328. — G. Lambert, ebendas. **1906**, 578 und **1908**, 553, ferner J. Laurent, J. Ph. Ch. **1908**, 392.

Ed. Schenk.

Kalziumrhodanür s. Kalziumsulfozyanid.

Kalziumsulfat: schwefelsaurer Kalk, Gips, Leichtspat; lat.: calcium sulfuricum; franz.: sulfate de chaux; engl.: sulphate of calcium, gypsum.

Chemische Zusammensetzung: $CaSO_4.2H_2O$.

Molekulargewicht: 172,19. CaO: 32,58, SO_3: 46,50, H_2O: 20,92%, für $CaSO_4$: Mol.-Gew. 136,16; CaO: 41,20%, SO_3: 58,80%.

Monokline, prismatische Kristalle vom spez. Gew. 2,3057. a:b:c = 0,6899:1: 0,4124; $\beta = 98^0\ 18'$. Spaltet klinodiagonal, sehr vollkommen. Härte 1,5—2,0. Künstlich erhalten bildet Gips ein voluminöses, kristallinisches, weißes Pulver. Bildungswärme aus CaO, H_2O, H_2SO_4 = $CaSO_4$. $2H_2O$ (fest) + 31,1 kcal. Dielektrizitätskonstante (Luft = 1): 6,33. Gips reagiert neutral. Unter 100° C verwittert er und verliert bei 100° C im gepulverten Zustande das gesamte Kristallwasser, wobei er eine weiße, leicht zerreibliche Masse bildet.

Löslichkeit von Kalziumsulfat in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Temp.	T. $CaSO_4.2H_2O$	T. $CaSO_4$
0°	0,241	0,190
18°	0,259	0,205
24°	0,265	0,209
32°	0,269	0,213
38°	0,272	0,214
41°	0,269	0,213
53°	0,266	0,211
72°	0,255	0,202
86°	0,239	0,189
99°	0,222	0,175

1 T. löst sich bei verschiedenen Temperaturen in folgenden Mengen Wasser:

Temp.	$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4$
0°	415	525
18°	386	488
24°	378	479
32°	371	470
38°	368	466
41°	370	468
53°	375	474
72°	391	495
86°	417	528
99°	451	571

Löslichkeit von Kalziumsulfat in Kochsalzlösungen von verschiedener Temperatur:

Temp.	Proz. NaCl	g $CaSO_4$
20°	19,90	0,823
44°	19,93	0,830
67°	19,95	0,832
85°	19,90	0,823
101°	20,08	0,682
130°	19,92	0,392

Löslichkeit von Kalziumsulfat in Ammoniumchloridlösung von verschiedener Temperatur:

Temp.	Proz. NH_4Cl	g $CaSO_4$
8°	25	1,030
9°	25	1,023
25°	25	1,096
39°	25	1,126
60°	25	1,333
80°	25	1,026
120°	25	1,000

Völlig löslich in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, in verdünnter Schwefelsäure leichter löslich, als in Wasser. 100 T. konz. Schwefelsäure lösen 1,82 T. Kalziumsulfat. 1 T. löst sich in 218 T. kohlensäurehaltigem Wasser. Die Löslichkeit von Gips in Wasser wird erhöht durch die Gegenwart von Chloriden und von Sulfaten der Alkalien, des Magnesiums und Kalziums. Gips ist in gesättigter Natriumthiosulfatlösung in der Kälte reichlich, in der Wärme noch mehr löslich. In konz. Kalziumchloridlösung ist Gips praktisch unlöslich.

Bei Gegenwart von Wasser setzt sich Gips mit Ammoniak oder Alkalikarbonaten schon in der Kälte zu Ammonium- resp. Alkalisulfaten um. Durch Chlor wird er bei Rotglut völlig in Kalziumchlorid umgewandelt. Beim Erhitzen findet Zer-

setzung zu Kalziumoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff statt. Beim Erhitzen von Gips mit Wasser oder Salzlösungen über 100° C und Trocknen bei 80° C unter Vermeidung von Abkühlung entsteht ein wasserfreies, bindefahiges Produkt (DRP. 151462). Organische Substanzen zersetzen den Gips leicht, besonders leicht bei der Fäulnis, wobei Kalziumsulfid entsteht.

Verwendung: Gips findet vielfache Anwendung: Der faserige Gips dient zu Perlen, der körnige, weiße (sog. Alabaster) in der Bildhauerei und Architektur. Durch Erhitzen von Gips auf 150° entsteht der Putz- oder Modellgips, der mit Wasser schnell erhärtet. Beim weiteren Erhitzen auf 200—300° entsteht der Estrichgips, der mit Wasser allmählich zu einer sehr harten, durchscheinenden Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur (400—600° C) entsteht der totgebrannte Gips, der mit Wasser nicht mehr abbindet. Mit unter 3% Wasser bindet Gips nicht mehr ab. Am besten erstarrt der Gips bei der Zusammensetzung von $2CaSO_4.H_2O$.(6,2% H_2O). Gelinde gebrannter Gips bildet mit Wasser eine teigige Masse, die unter Entwicklung von Wärme erhärtet. Im Baugewerbe dient Gips zur Herstellung von Gipsdielen, Verputz und Stuck, Kunstmarmor, Kunststeinen (s. Steine II, B, 4a u. b), im Kunstgewerbe zur Herstellung von Gipsabgüssen. Dann als Zusatz zur Masse für Tonwaren, für Glasuren, Emails, bei der Glas- und Porzellanfabrikation, gemahlen als Düngemittel, als Füllmittel für Papier, als Füll- und Beschwerungsmittel für Kautschuk, in der Wein- und Papierfabrikation (Annalin, Pearl hardening), gebrannter Gips dient zum Klären z. B. von ätherischen Ölen, Benzin, Firnissen, Likören, dann zur Gewinnung von Schwefelsäure durch scharfes Glühen oder durch Reduktion mit Kohle zu Kalzium sulfid und dessen Umsetzung mit Salzsäure oder billiger mit Magnesiumchlorid und Verwertung des entstehenden Schwefelwasserstoffes zur Gewinnung von Schwefel, Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure. Gips dient auch zur Herstellung von Ammoniumsulfat durch Umsetzung mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat.

Zum Konservieren tränkt man Gipsabgüsse mit Keßlerschen Fluaten, mit Wasserglaslösungen, Wachs- oder Paraffinlösungen oder mit Zaponlösung oder Stearinsäure. Zum Härten von Gipsabgüssen dienen Kaliumborat und Bariumhydroxyd.

Deutschlands Außenhandel an Gips nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	14662	—	70737	—
1908	14599	373	60987	1830
1909	11285	284	63220	1688
1910	10873	284	89660	1847
1911	11973	345	102754	2067
1912[1]	10628	303	108137	2090
1913[1]	8818	281	132693	2426

[1]) 1912 und 1913: Gips und Superphosphatgips.

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Von Belgien 1638 t, von Frankreich 4844 t; ausgeführt wurden: Nach Belgien: 15126 t, nach Österreich-Ungarn: 33554 t, nach Schweden: 19880 t. Deutschlands Außenhandel in Superphosphatgips nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1908	144	8	299	16
1909	180	9	147	6
1910	58	3	181	8
1911	66	2	112	3

Preise: Kalziumsulfat,	% kg M.
gefällt, weiß, Pulver	34,00
„ , „ , feucht	30,00
„ , chem. rein.	86,00

Bezugsquellen: Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, AG., Grünau (Mark); Fack und Lehmann, Mockau-Leipzig; Knab und Lindenhayn, Grünroda bei Niederstriegis (Sachsen); Lehmann u. Voß, Hamburg und viele andere.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kalziumsulfozyanid: Kalziumrhodanür, Rhodankalzium; lat.: calcium rhodanatum; franz.: sulfocyanure de calcium; engl.: sulphocyanide of calcium.

Chemische Zusammensetzung: $Ca(SCN)_2.3H_2O$.

Kalziumsulfozyanid kristallisiert aus alkoholischer Lösung in Nadeln. Aus wäßriger Lösung sind Kristalle schwer erhältlich. Beim Erhitzen zersetzlich in Stickstoff, Zyan, Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoff; der sich ausscheidende Schwefel verbrennt mit Flamme. Kalziumsulfozyanid wird im Wasserstoffstrome beim

Erhitzen auf 600° C zu Kalziummonosulfid, CaS, reduziert.

An der Luft sehr leicht zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verwendung: Kalziumrhodanür dient in manchen Fällen als Ersatz für Kalium- oder Ammoniumrhodanür.

Preise: Kalziumrhodanür,	% kg M.
techn. flüssig (24° Bé)	60,00
„ fest	115,00
chem. rein	1 kg M. 6,30

Bezugsquellen: E. de Haen, chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover; J. Hauff & Co., GmbH., Feuerbach bei Stuttgart; Königswarter und Ebell, Linden bei Hannover.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb, der anorg. Chemie 2, 2.

Ed. Schenk.

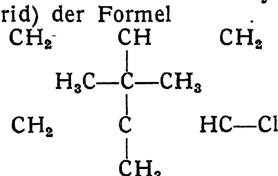
Kalziumsuperoxyd s. Desinfektionsmittel 40.
Kamatschilrinde s. Gerbstoffe 22.
Kamelwolle s. Textilien A, III, a, 6.
Kämelwolle s. Textilien A, III, a, 3.
Kamholz s. Holz VII, 69.
Kammerbleiweiß s. Farbstoffe I, 17.
Kammersäure s. Schwefelsäure.
Kammgarn s. Textilien A, III, a, 1; B, IV, 15.
Kampescheholz s. Farbstoffe I, 8; Holz VII, 66.

Kampfer (Japan- oder Laurineenkampfer), lat.: camphora Japonica; franz.: camphre du Japon; engl.: camphor.

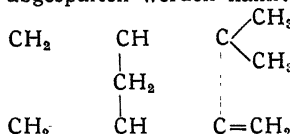
Chemische Zusammensetzung: $C_{10}H_{16}O$; Mol. Gew. 152,18.

a) Natürlicher Kampfer. Der Kampfer wird neben dem Kampferöl aus dem Holz und den Blättern des Kampferbaumes (Laurus camphora), der in China, Japan und besonders auf der Insel Formosa vorkommt, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Zur Reinigung unterwirft man das Rohprodukt mit Kohle und Kalk gemischt der Sublimation. Der Kampfer findet sich auch in zahlreichen ätherischen Ölen vor.

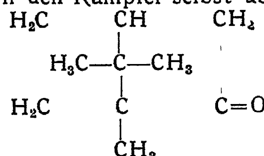
b) Synthetischer Kampfer. Die vollständige Synthese des Kampfers aus den Elementen ist Komppa[1]) gelungen. Ein solches Produkt ist aber viel zu teuer und könnte mit dem natürlichen Kampfer nicht konkurrieren. Man geht vielmehr für die Herstellung des synthetischen Kampfers wieder von einem Naturprodukt, dem Terpentinöl, aus. Den Hauptbestandteil des Terpentinöls bildet das Pinen $C_{10}H_{16}$ (70—90%). Durch Einleiten von Salzsäuregas in Terpentinöl in der Kälte bildet sich kristallinisches Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) der Formel



woraus unter geeigneten Bedingungen die Salzsäure unter Bildung von Camphen wieder abgespalten werden kann:



Camphen ist ein fester Terpenkohlenwasserstoff, der auch in der Natur in vielen ätherischen Ölen vorkommt. Durch Oxydation mittels Chromsäure (oder anderen Oxydationsmitteln) geht das Camphen über das Borneol und Isoborneol (s. u.) in den Kampfer selbst über:

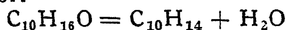


Eine Reihe Verfahren stellt aus dem Camphen (z. B. durch Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure) zunächst organische Ester des Borneols und Isoborneols her (z. B. Isobornylazetat), die dann durch Verseifen zu dem Alkohol (Isoborneol) und durch weitere Oxydation zum Kampfer führen. Zahlreiche Patente gehen auch vom Borneol und Isoborneol, der letzten Vorstufe bei der Kampferherstellung, aus[2]).

c) Künstlicher Kampfer. Das oben erwähnte Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid), das durch Einwirkung von Salzsäure auf reines Terpentinöl oder Pinen erhalten wird, kommt infolge seines kampferähnlichen Aussehens und Geruchs als „künstlicher Kampfer" in den Handel, es ist also im Gegensatz zum synthetischen Kampfer mit dem Naturkampfer chemisch nicht identisch.

Eigenschaften: Der Kampfer bildet eine farblose durchscheinende, zähe, körnig kristallische Masse von eigentümlichem Geruch. Er bildet hexagonale Kristalle. $D^{18} = 0,9853$. Schmp. 175°. Sp. 204°. Löslichkeit in Wasser bei 15° 1 : 500. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Kampfer verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark und sublimiert unzersetzt. Er brennt mit rußender Flamme. Wenn man ihn in kleinen Stückchen auf Wasser wirft,

rotiert er lebhaft. Er ist nach dem Befeuchten mit Alkohol pulverisierbar. Der Kampfer kommt in verschiedenen optisch aktiven Modifikationen vor. Der gewöhnliche Japankampfer ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D + 41{,}44^0$, die linksdrehende Modifikation findet sich in vielen ätherischen Ölen z. B. l-Kampfer aus Thujaöl $[\alpha]_D - 39{,}9$[3]). Die optisch inaktive Form, die in der Natur selten anzutreffen ist, erhält man bei der synthetischen Herstellung des Kampfers. Während der l-Kampfer so gut wie geschmacklos ist, hat der d-Kampfer einen brennenden Geschmack. Beim Erhitzen von Kampfer mit Phosphorpentoxyd bildet sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser p-Cymol:



$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O$$

Physiologisches Verhalten: In kleineren Gaben wirkt Kampfer beruhigend, in größeren erregend auf das Nervensystem, vor allem auf die Tätigkeit der Herzmuskeln. In größeren Mengen ist er giftig, erzeugt Delirium und Lähmung und wirkt schließlich tödlich.

d) Borneol $C_9H_{16}.CHOH$ entsteht neben Isoborneol (der dem Borneol entsprechende stereoisomere Alkohol), durch Reduktion des Japankampfers und geht durch Oxydation in diesen über (s. synthetischen Kampfer). Borneol findet sich in der Natur als freier Alkohol und in Form von Estern, vor allem Azetaten. Es tritt in verschiedenen optischen Modifikationen auf. Der Borneolkampfer, in den Stämmen von Dryobalanops camphora auf Borneo und Sumatra, ist fast reines d-Borneol, der Ngai-Kampfer, aus Blumea balsamifera, ist fast reines l-Borneol. Borneol kommt u. a. im Spieköl und Rosmarinöl als d-Borneol, im Baldrianöl als l-Borneol vor. Das sibirische Fichtennadelöl des Handels enthält etwa 40% Borneol und Bornylazetat. Borneol und Isoborneol kann man künstlich, vom Pinen ausgehend, darstellen (vgl. synthetischen Kampfer). Borneol bildet aus Ligroin hexagonale Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 203 bis 204°, Sp. 212°. D = 1,011. Es hat einen kampferähnlichen, jedoch mehr an Ambra erinnernden Geruch. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und sublimiert beim Erhitzen. $[\alpha]_D + 37{,}44^0$ und $-37{,}74^0$. Das wichtigste Derivat des Borneols ist das Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid), s. synthetischen Kampfer. Borneol ist bemerkenswert als Zwischenprodukt bei der Kampferdarstellung. Es wird auch in der Parfümerie gebraucht und dient in Asien als Räuchermittel zu Kultzwecken.

Handelsvorkommen des Japankampfers: Der durch Sublimation gereinigte Japankampfer kommt in Form von schalenförmigen, in der Mitte durchbohrten Broten von 3—5 kg Gewicht in den Handel. Das bei der Sublimation aus Retorten erhaltene Kampferpulver wird auch in Scheiben gepreßt. Der so gewonnene Scheibenkampfer ist dichter und weniger flüchtig, als der Kampfer in Broten. Kampfer wird auch als Pulver oder in Form von Würfeln usw. gehandelt.

Prüfung[4]). Im Handel unterscheidet man den natürlichen Kampfer (Laurineen- oder Japankampfer), synthetischen Kampfer von derselben chemischen Zusammensetzung aber anderen physikalischen Konstanten und künstlichen Kampfer (gechlorte Derivate des Terpentinöls). Anorganische Verunreinigungen: Beim Erhitzen von 1 g Kampfer in offener Schale darf höchstens 1,5 mg Rückstand bleiben.

Künstlicher Kampfer wird leicht durch seinen Gehalt an Chlor erkannt.

Natürlicher Kampfer ist rechtsdrehend und geht bei Oxydation mit Salpetersäure in eine optisch aktive Kampfersäure vom Schmp. 187° über. Er gibt die Borischsche Reaktion (s. u.).

Verreibt man natürlichen Kampfer mit gleichen Teilen Chloralhydrat, so erhält man eine sirupartige Flüssigkeit. Synthetischer Kampfer wird nicht flüssig.

Synthetischer Kampfer ist optisch inaktiv, gibt bei der Oxydation eine optisch inaktive Kampfersäure vom Schmp. 202° bis 203°. Er gibt keine Borischsche Reaktion (s. u.). Bei Mischungen von natürlichem und synthetischem Kampfer muß man zu optischen Untersuchungen schreiten und zum polarimetrischen Vergleich echten Japankampfer in gleichkonzentrierter Lösung heranziehen. Für die Lösung in Benzol haben Landolt und Foerster für den Laurentschen Apparat bei 20° folgende Formel festgestellt:

$$c = 115{,}205\left[-1 + \sqrt{1 + \frac{0{,}04367.\alpha}{l}}\right]$$

c = Gewicht des Kampfers in g in 100 ccm Lösung
α = Drehung,
l = Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern.

Borischsche Reaktion: Erwärmt man etwa 0,05 g Kampfer in einem Reagenzglase vorsichtig mit 1 ccm Vanillinsalzsäure (1 g Vanillin in 100 g 25%iger HCl), so tritt bei allmählich gesteigerter Temperatur zuerst eine rosarote, bei 75—100° in Blaugrün übergehende Farbenerscheinung auf, falls natürlicher Kampfer vorliegt. Synthetischer Kampfer bewirkt keine Färbung. Die Reaktion wird durch

eine Verunreinigung des natürlichen Kampfers ausgelöst.

Die Oxydation nimmt man folgendermaßen vor: 5 g Kampfer übergießt man in einem Azetylierungskölbchen, dessen Ansatzrohr entweder durch Aufsetzen einer Glasröhre verlängert worden ist oder einen Liebigschen Kühler besitzt, mit 40 ccm einer Mischung, bestehend aus 24 ccm Salpetersäure (D = 1,42) und 16 ccm Wasser, und erhitzt die Mischung 50 Stunden auf dem siedenden Wasserbade. Die ausgeschiedene Kampfersäure wird gesammelt, mit kalten Wasser gewaschen, aus heißem Wasser umkristallisiert, in das Natriumsalz übergeführt, mit Salzsäure regeneriert und aus heißem Wasser mehrmals umkristallisiert. Der natürliche Kampfer liefert so eine Säure vom Schmp. 187°, der synthetische Kampfer eine solche vom Schmp. 204—205° oder bei zu rasch oder zu stark verlaufender Oxydation gar keine Säure.

Verwendung: Die Hauptverwendung findet Kampfer in der Zelluloidfabrikation. Zelluloid ist eine feste Lösung von Nitrozellulose in Kampfer. Es wird bei 90° plastisch und kann so beliebig geformt werden. Kampfer wird weiter benutzt als Beimengung zu Explosivstoffen, für die Fabrikation von rauchschwachen Pulvern und in der Feuerwerkerei, sowie zur Herstellung von Nachtlichten. Da er das Wachstum der Sporen beeinträchtigt, dient er als Desinfektionsmittel und Mittel gegen die Fäulnis. Bekannt ist seine Anwendung als Mottenmittel und seine Benutzung zum Schutze von Pelzwerk, Wolle, Insektensammlungen u. dgl. In der Medizin wird er vielseitig verwendet und dient zur Herstellung zahlreicher pharmazeutischer Präparate. Offizinell ist eine Lösung von 1 Teil Kampfer in 7 Teilen Spiritus und 2 T. Wasser als Kampferspiritus.

e) Kampferöl, ein kompliziertes Gemenge von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen, wird als Nebenprodukt bei der Kampferherstellung erhalten. Durch fraktionierte Destillation stellt man verschiedene Handelsmarken dar: Leichtes oder weißes Kampferöl ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von starkem Kampfergeruch mit einem spez. Gew. von 0,890—0,920, schweres oder schwarzes Kampferöl hat ein spez. Gew. von 0,960 bis über 1,0, es riecht mehr nach Safrol als nach Kampfer. Sp. 240° bis 270°. Aus dem Kampferöl wird Safrol (s. unter Vanillin) gewonnen. Das leichte Kampferöl dient zum Reinigen der Lettern u. dgl. von Druckerschwärze, zum Lösen von Kautschuk, zur Darstellung von Firnissen und Lacken. Schweres Kampferöl wird minderwertigen Seifen zugesetzt und als Schmiermittel verwendet.

Preise:

Kampfer raffiniert in Broten	kg	4,30 M.
Kampfer raffiniert in Tafeln	kg	4,75 M.
Kampfer raffiniert in Würfeln je nach Größe	kg	4,85—6,00 M.
Kampfer sublimiert (Blumen)	kg	4,00 M.
Kampfer synthetisch in Pulver	kg	4,70 M.
Kampferöl rekt. 0,900—0,907	1 kg	1,15 M.
	100 kg	105,— M.
Borneol	1 kg	8,50 M.
Isoborneol	100 g	11,00 M.
Bornylazetat	100 g	13,50 M.
Isobornylazetat technisch	100 g	8,00 M.

Bezugsquellen: Kampfer: R. Jos. Jecker, A.-G., Zürich, Leuenhof. Morgenstern, Bigot & Co., Hamburg (natürl. in Broten, Tafeln und Würfeln). Gustav H. Petersen, G. m. b. H., Berlin C. 25. Chem. Fabrik a. Aktien vorm. E. Schering, Berlin N. Chem. Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer, A.-G., Hamburg I.

Kampferöl: Dr. Oehler, Kahl a. M. Schimmel & Co., Leipzig-Miltitz.

Borneol: Chem. Fabrik v. Heyden, Radebeul. C. A. F. Kahlbaum, Chem. Fabrik, Adlershof b. Berlin. Schimmel & Co., Leipzig-Miltitz.

Literatur:

Allgemeines.

Adolf Fischer, Streifzüge durch Formosa, Berlin 1900.

Gildemeister & Hofmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl., 1910/1916.

F. Semmler, Die ätherischen Öle, 1906/7.

R. Limbach, Die ätherischen Öle, 1910.

Vgl. die Geschäftsberichte von Schimmel & Co., z. B. Oktober 1892, 11 und Okt. 1912, 28.

Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 3, S. 253ff.

O. Wallach, Terpene und Kampfer, Leipzig 1914.

S. Jahn, Über Kampfer und Borneol. 1902, Diss.

Besondere Hinweise.

1. Lieb. Ann. 368, 126; 370, 209 (1909).
2. Eine Zusammenstellung der Patente auf Darstellung von synthetischem Kampfer findet sich in Kunststoffe 1914 Nr. 1 und 2.
3. Lieb. Ann. 353, 215.
4. Lunge-Berl, Bd. 3, S. 963ff.

H. Schladebach.

Kampferholz s. Holz VII, 49.

Kampferöl s. Kampfer c.

Kamphine s. Harze B.

Kamphoxol s. Desinfektionsmittel 120.

Kamptulikon s. Kork.

Kanadabalsam s. Harze A, 14, a.

Kanalisationsfett s. Fette II, D.

Kaninchenhaare s. Textilien A, III, a, 8.

Kannelkohle, Kännelkohle s. Brennstoffe 1, Steine I, 9.
Kaolin s. Farbstoffe I, 18
Kapillärsirup s. Zucker 1
Kapok s. Textilien A, II, d, 2.
Kapoköl, Konstanten s. Fette II, A
Kapseln s. Tonwaren
Karamel s. Zucker 6 u. 1, chem. Verhalten.
Karat s. Gold(-legierungen).
Karbazol s. Steinkohlenteer 24
Karbid s. Azetylen
Karbidöl s. Fette II, G
Karbolineum s. Steinkohlenteer 22, d, Desinfektionsmittel 87
Karbolsäure s. Steinkohlenteer 11, 14, Desinfektionsmittel 95
Karbon s. Steine I, 6
Karbonisation s. Textilien A, III, a
Karbonit s. Sprengstoffe V, 6, b, s. a. Natriumnitrat
Karbonylchlorid s. Kohlenoxychlorid
Karborund s. Siliziumkarbid.
Karbosapol s. Desinfektionsmittel 103
Karboxol s. ebenda 102
Karlsbadersalz, künstliches s. Natriumbikarbonat
Karmin s. Farbstoffe I, 42
Karmin, blauer, s. Wolframsäure
Karmingelb s. Farbstoffe I, 80
Karminlack s. Farbstoffe I, 43
Karminzinnober s. Farbstoffe I, 100
Karnaubawachs s. Wachse 3
Kartoffelstärke s. Stärke
Kartuschvorlagen s. Sprengstoffe V, 4, a.
Kaschmirwolle s. Textilien A, III, a, 4
Kasein s. Eiweiß 3
Kaseinfarben s. Steine V, M
Kaseinfirnis s. Eiweiß 3.
Kaseinkitte s. Kitte 8
Kasestoff s. Eiweiß 3
Kasselerbraun s. Farbstoffe I, 19.
Kasselergelb s. ebenda I, 12
Kasselerumbra s. ebenda I, 19
Kassiopeium s. Seltene Erden
Kassiterit s. Steine I, 27
Kastanie s. Holz VII, 16, Gerbstoffe 8.
Kastanienbraun s. Farbstoffe I, 61, 68, 90
Kastanieneichenrinde s. Gerbstoffe 20.
Kastanienschwarz s. Farbstoffe I, 81
Kastoröl s. Fette II, B, 11.
Katechu s. Gerbstoffe 39 (38); Farbstoffe I, 44
Kaurie s. Harze A, 9

Kautschuk: engl.: india rubber; franz.: caoutchouc, gomme élastique; lat.: gummi elasticum.

Der Name Kautschuk[1]) ist dem ursprünglichen, von den Indianern für diese Substanz verwendeten Worte cahuchu oder caucho nachgebildet (von Caa = Holz und Ochu = rinnen).

Die deutsche Bezeichnung „Gummi" rührt her von der alten Bezeichnung der meisten Harze als „Gummi" und von der fälschlichen Auffassung des Kautschuks als Harz (Federharz)

In der englischen Sprache ist der Ausdruck „rubber" (= Reiber) gebräuchlich, der auf die erste Verwendung der Substanz in Europa zum Ausradieren von Schriftzügen hindeutet, und „India Rubber" nach seiner Herkunft aus Ostindien.

(Tschirch[2]) hat vorgeschlagen, anstatt Kautschuk Kautschu-Gutta zu setzen, zum Unterschied von anderen Guttaarten (Milchsaftprodukten) wie Getah-Gutta = Guttapercha Diese Bezeichnung ist aber im Handel nicht gebräuchlich.)

In der Technik unterscheidet man zwischen dem natürlichen, künstlichen und vulkanisierten Kautschuk.

Als natürlichen Kautschuk bezeichnet man die festen Massen, die aus den Milchsäften verschiedener tropischer Pflanzen durch chemische oder mechanische Mittel gewonnen werden.

Der künstliche Kautschuk besteht aus kautschukartigen Massen, die erhalten werden durch Polymerisation von Isopren und ähnlich gebauten ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Der vulkanisierte Kautschuk ist die additionelle Verbindung des Schwefels mit dem Kautschuk.

Bei den Angaben über das chemische und physikalische Verhalten des Kautschuks muß stets berücksichtigt werden, daß es bei der wechselnden Zusammensetzung und verschiedenartigen chemischen Natur dieses Werkstoffes nur möglich ist, die Eigenschaften im allgemeinen zu kennzeichnen.

Chemische Natur: Der natürliche Kautschuk ist kein einheitlicher chemischer Körper, er enthält außer der eigentlichen Kautschuksubstanz (bei Para-Kautschuk etwa 90%) noch anorganische Bestandteile, Harze und Eiweißstoffe. Diese Beisubstanzen sind schon im Kautschukmilchsaft enthalten und gehen bei der Gewinnung des Kautschuks aus dem Milchsaft mit in die Kautschuksubstanz über. Die mineralischen Beimengungen und die Eiweißstoffe sind nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Die Kautschukharze[3]), die aus dem Rohkautschuk durch Extraktion mit Azeton oder Alkohol erhalten werden, kommen oft in größerer Menge vor Diese Harze haben eine sehr wechselnde Zusammensetzung, sie bestehen zumeist aus sauerstoffhaltigen organischen Körpern, den Phytosterinen, die im Pflanzenreich

weit verbreitet sind, depolymerisierten Anteilen des Kautschuks und einem schmierigen Harzgemisch, welches noch nicht näher untersucht ist — Eine Übersicht über die bisher untersuchten Kautschukharze bzw die daraus isolierten Körper hat G. Hillen zusammengestellt.[4])

Die eiweißartige Substanz[5]) ist in gereinigter Form ein dunkles, amorphes Pulver, das sich in 5%iger Natronlauge löst und beim Ansäuern ausfällt Es enthält 14,5—16% Stickstoff, also soviel wie normale Eiweißsubstanz, gibt aber nicht die sonst üblichen Eiweißreaktionen. Die Eiweißsubstanz wird aus dem Kautschuk rein erhalten, wenn man ihn in unbearbeitetem Zustand in Pentachloräthan bei etwa 85—90° bringt Der Kautschuk geht dabei in Lösung, während die unlösliche Eiweißsubstanz an der Oberfläche der Lösung schwimmt und abfiltriert werden kann. Die Eiweißstoffe durchsetzen den Kautschuk in Form eines feinen Netzwerkes und beeinflussen seine Struktur (s Morphologie)

Der Reinkautschuk[6]), der aus dem Rohkautschuk durch wiederholtes Aufquellen in Benzol und Ausfällen der Quellung mit Alkohol erhalten wird, ist kein einheitlicher chemischer Körper im üblichen Sinne. Die eigentliche Kautschuksubstanz (Polypren) weist Eigenschaften auf, die man im allgemeinen bei organischen Körpern nicht wiederfindet und deren Ursachen auf den kolloiden Zustand der Kautschuksubstanz zurückzuführen sind.

Der chemisch reine Kautschuk ist eine aus Kohlenstoff (88,15%) und Wasserstoff (11,85%) bestehende Verbindung von der empirischen Formel $(C_{10}H_{16})n$, worin der Faktor n, der die Molekulargröße angibt, wahrscheinlich sehr groß ist.

Nach den Untersuchungen von Harries[7]) über die Konstitution des Kautschukkohlenwasserstoffes stellt der Kautschuk wahrscheinlich einen ringförmigen Komplex dar, in dem der Rest $CH_3.C$ $CH_2.CH$ regelmäßig wiederkehrt (s. a. chemisches Verhalten)

Das Molekulargewicht von reinem Kautschuk liegt ziemlich hoch, nach Messungen von Hinrichsen und Kindscher[8]) bei mindestens 3000.

Bei der trockenen Destillation[9]) wird der Kautschuk in gereinigtem Zustande zunächst weich und geht oberhalb 129° C in ein braunes, dickes Öl über, das nicht mehr fest wird und aus dem sich Kautschuk nicht mehr wiedergewinnen läßt. Bei der Destillation dieses zähflüssigen Produktes unter gewöhnlichem Druck erhält man unter geringer Gasentwicklung fast quantitativ ein Destillat, das sog. Kautschukin, das, von etwa 180° bis über 300° C siedend, eine große Anzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe enthält. Die wichtigsten dieser Destillationsprodukte sind Trimethyläthylen (Ipatiew und Witorf), Isopren (C. S. Williams), Myrcen (Harries), Dipenten, Heven und Polyterpene Bei der Destillation von Kautschuk im Hochvakuum entstehen, wie E Fischer und C. Harries[10]) nachgewiesen haben, nur wenig niedrig siedende Destillationsprodukte (Isopren und Dipenten) und in der Hauptsache hochsiedende Produkte (180 bis 300° C) Von diesen Produkten hat das Isopren die größte Bedeutung erlangt, es hat die Bruttoformel C_5H_8 wie der Kautschuk selbst und ist monomolekular Das Isopren, welches in großer Menge künstlich dargestellt wird, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt des Äthers, 37—38° C Unter Zusatz gewisser Stoffe läßt sich das Isopren leicht polymerisieren und es entstehen Produkte mit kautschukartigen Eigenschaften, die als künstlicher Kautschuk in den Handel kommen.

Morphologie. Der Kautschuk ist ein ausgesprochenes Kolloid, nach W Ostwald[11]) ein komplexes Isodispersoid Es ist bisher noch nicht möglich gewesen, den Kautschuk oder eines seiner Derivate in kristallisiertem Zustande zu erhalten

Der Aggregatzustand[12]) des Kautschuks ist ein Mittelding zwischen dem flüssigen und festen Zustand

In der scheinbar strukturlosen Kautschukmasse sieht man unter dem Mikroskop feine Poren von unregelmäßiger Gestalt und verschiedener Größe, welche oft sehr zahlreich sind und sich wie Perlenschnüre aneinanderreihen.[13]) Legt man Kautschuk in nichtlösende Mittel, so dehnen sich die Poren infolge Kapillarattraktion aus und man kann durch Einlegen in Teerfarbstofflösungen die zumeist netzartige Struktur gut beobachten.

Bei der Bearbeitung verändert sich die Struktur des Kautschuks und es bildet sich eine teigartige plastische Masse, die beim Vulkanisieren ein festes Gefüge annimmt.

Thermische Eigenschaften und Dichte. Beim Erwärmen wird der Kautschuk zunächst weich, sintert bei etwa 120° zusammen und schmilzt. Geschmolzener Kautschuk bleibt nach dem Erkalten weich und klebrig. Steigt die Erhitzung auf 200° C, so beginnt die Kautschukmasse zu rauchen und geht in eine zähe, dicke Schmiere über, die beim Abkühlen nicht mehr fest wird. Ditmar[14]) hat beobachtet, daß

der Schmelzpunkt verschiedener Rohkautschuke sehr verschieden ist So schmelzen Gambiabälle schon bei 100°, guter Para bei 188°, andere Sorten erst über 200° C

Tyndall[15]) fand, daß ein belasteter Kautschukstreifen, den er bis auf das Dreifache seiner ursprünglichen Länge gedehnt hatte, beim Erwärmen eine Verkürzung erfuhr Danach würde sich also Kautschuk unter dem Einfluß der Wärme anders verhalten, wie andere Körper, die positive Ausdehnungskoeffizienten für Wärme zeigen. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu, wie Schmulevitz und Gratz festgestellt haben Der Kautschuk dehnt sich wie alle anderen Körper in der Wärme aus, aber die Veränderung der elastischen Eigenschaften durch die Wärme arbeitet der Wärmeausdehnung entgegen und überwiegt diese, so daß eine Verkürzung zustande kommt.

Die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks (Weichkautschuk) weichen sehr wesentlich von denen des gereinigten Rohkautschuks ab Er ist besonders gegen Temperaturschwankungen wenig empfindlich, bleibt von —10° bis +180° C geschmeidig, zähe, dehnbar und elastisch Über 180° C erhitzt schmilzt er und bleibt nach dem Erkalten weich und klebrig.

Hartgummi wird in warmem Wasser weich und biegsam, über 200° erwärmt verkohlt er allmählich

Zu den Formänderungen des Kautschuks, welche durch Wärme, Licht, unsachgemäße Koagulation, ebenso unter Mitwirkung von Bakterien bewirkt werden, gehört auch das „Leimigwerden" des Rohkautschuks [16]) Dieser Zustand zeigt sich besonders bei afrikanischen Kautschuksorten. Bei diesem Vorgang wird das Material an der Oberfläche dunkel, verliert die Elastizität und nimmt eine schmierige Beschaffenheit an Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um physikalische Änderungen handelt.

Kautschuk besitzt starke Kohäsion und Adhäsion, welche beim Abkühlen ab-, beim Erwärmen zunehmen

Das spez. Gewicht des reinen Para-Kautschuks beträgt nach Faraday etwa 0,92, des reinen Kohlenwasserstoffes nach Ditmar[17]) 0,900. Sog. „Speckgummi" weist das spez. Gewicht von 0,96 auf Der höhere Wert ist durch die Anwesenheit von Wasser bewirkt, das sich auch durch hellere Farbe und durch die Undurchsichtigkeit des Materials zu erkennen gibt. Andere Kautschuksorten sind in dünner Schicht durchscheinend. Das spez. Gewicht nimmt mit steigender Temperatur ab Die Abnahme ist größer, als die des Wassers Dies konnte Villari nachweisen, indem er zeigte, daß Kautschuk, der bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser untersank — was durch Anhängen von geeigneten Gewichten bewirkt wurde —, beim Erwärmen des Wassers auf der Oberfläche schwamm.

Das spez. Gewicht reinen vulkanisierten Kautschuks[18]) ist etwas höher, als das des Rohkautschuks, liegt aber noch in der Nähe von 1. Durch Zusatzstoffe zur Mischung kann es erhebliche Vergrößerung erleiden. Mit Temperaturerhöhung nimmt das spez Gewicht auch des vulkanisierten Materials, ebenso wie das des Rohkautschuks ab. So fand Hufner, daß eine vulkanisierte Probe, die bei 9° das spez. Gewicht 1,0084 zeigte, bei 21° den Wert 0,9965 aufwies.

Die spez Wärme des reinen Hartgummis ist 0,331249.

Der reine Hartkautschuk besitzt ein ziemlich großes Wärmeausdehnungsvermögen, sein kubischer Ausdehnungskoeffizient ist 0,0000636 Das Wärmeleitungsvermögen des Kautschuks ermittelte Searle[19]) auf einfache Weise dadurch, daß er durch einen Kautschukschlauch von gemessener Dicke und Länge, der sich in einem Wasserkalorimeter befand, fortgesetzt Wasserdampf leitete und die Temperatur des den Schlauch umgebenden Wassers im Kalorimeter maß. Auf Grund der Temperaturänderungen des Wassers wurde die Wärmemenge berechnet, die durch den Schlauch hindurchgegangen war. Für die Wärmeleitung ergab sich der Wert 0,000426, der etwa $^1/_3$ von dem Wärmeleitvermögen des Wassers beträgt.

Über die Brennbarkeit des Kautschuks ist nur zu bemerken, daß der Kautschuk mit stark rußender Flamme brennt und dabei geringe Mengen Asche (Mineralstoffe) hinterläßt.

Bei der Verbrennung von vulkanisierten Kautschukprodukten erhöht sich der Aschengehalt entsprechend den in der Mischung enthaltenen anorganischen Füllstoffen

Mechanisch-technische Eigenschaften. Der Kautschuk zeigt beim Ausdehnen hohe Elastizität und kehrt, wenn die Elastizitätsgrenze beim Zug nicht überschritten wird, beim Aufhören des Zuges nahezu vollständig wieder in seine frühere Form zurück. Der Kautschuk besitzt also eine hohe Formelastizität, während die Elastizität des Volumens fehlt.[20]) Die Elastizität des Kautschuks geht in dem Maße verloren, wie sein Aggregatzustand sich dem typisch festen oder typisch flüssigen Körper nähert (s. a. Morphologie).[21])

Beim Erwärmen erweicht der Kautschuk und geht, besonders wenn die Erwärmung durch mechanische Bearbeitung hervorgerufen wird, in eine stark plastische Masse über. Dabei nimmt die Zähigkeit bedeutend ab, und durch langes mechanisches Bearbeiten kann der sog. „Nerv" des Kautschuks vollkommen verloren gehen. Beim Abkühlen nimmt die Elastizität ab und in stark ausgedehntem Zustand in der Kälte behält der Kautschuk die angenommene Form bei.

Vorsichtiges Erwärmen löst den Erstarrungszustand wieder auf. Im übrigen sei bemerkt, daß infolge der wechselnden Zusammensetzung die Elastizität des Kautschuks[22]) außerordentlich schwankt und es deshalb nicht möglich ist, die Eigenschaft näher zu kennzeichnen.

Die Haftfestigkeit des Kautschuks zeigt sich, wenn man frische Schnittflächen zusammenpreßt, die Flächen haften dann so fest aneinander, als ob keine Trennung stattgefunden hätte. Bei Temperaturen unter 0° haften die Schnittflächen nicht mehr. Man befeuchtet deshalb die Messer beim Schneiden des Kautschuks mit kaltem Wasser oder verdünnter Lauge.

Über die Diffusion von Gasen durch Kautschuk liegen zahlreiche Versuche vor. Während der Kautschuk zunächst als undurchlässig für Gase galt, zeigte zuerst Graham[23]), daß die Gase imstande sind, durch eine Kautschukmembran hindurch in den luftleeren Raum oder in andere Gase mit verschiedenen Geschwindigkeiten hineinzudiffundieren. Setzt man die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs gleich 1, so ergeben sich für die anderen untersuchten Gase folgende Geschwindigkeitskoeffizienten:

Stickstoff 1,000, Kohlenoxyd 1,113, atmosph. Luft 1,149, Methan 2,148, Sauerstoff 2,556, Wasserstoff 5,500, Kohlensäure 13,585. Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen machte Graham die Annahme, daß der Kautschuk imstande sei, die Gase zu okkludieren. Die Gase sollen sich hierbei gewissermaßen in dem Kautschuk lösen und auf der anderen Seite der Membran in Berührung mit dem Vakuum wieder abgegeben werden.

Im Gegensatz zu dieser Erklärung führte Payen[23]), der gleichzeitig mit ähnlichen Versuchen beschäftigt war, die Diffusion nur auf die poröse Beschaffenheit des Kautschuks zurück.

Ferner zeigte sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt. So verhielten sich für die atmosphärische Luft die Geschwindigkeiten bei 4°, 16° und 60° wie 1 : 4 . 12. Auch Aronstein und Sirks[23]) bestätigten die Ergebnisse Grahams. Sie beobachteten ferner, daß ein Überzug mit einer Asphaltlösung in Teer den Kautschuk undurchdringlich machte.

Im Jahre 1879 hat v. Wroblewski[23]) umfassende Versuche mit vulkanisiertem Kautschuk angestellt, die in vielem die experimentellen Befunde Grahams bestätigen, aber andererseits zu dem Schlusse führten, daß es sich bei den untersuchten Erscheinungen lediglich um rein physikalische Vorgänge handelt. Und zwar zeigte sich, daß das Henry-Daltonsche Absorptionsgesetz für Flüssigkeiten und Gase auch für Kautschuk und Gase gilt. Die Gase behalten demnach auch nach der Absorption alle für den Gaszustand wesentlichen Eigenschaften bei. Im Gegensatz hierzu konnte Hufner[23]) überhaupt keine Absorption feststellen. Er faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen folgendermaßen zusammen.

1. Für Luft gegenüber grauem, vulkanisiertem Kautschuk gibt es innerhalb der Temperaturen von 5—25° überhaupt keine bestimmten Absorptionskoeffizienten, überhaupt keine bestimmte Absorption. Die scheinbare Absorption ist zurückzuführen auf eine bei jeder der genannten Temperaturen sich vollziehende Aufnahme von Sauerstoff, der wahrscheinlich zur Oxydation des Kautschuks dient.

2. Innerhalb der Temperaturen von 15—25° werden ebensowenig meßbare Mengen von Stickstoff durch Kautschuk absorbiert. Dasselbe gilt

3. für Wasserstoff bei der Temperatur von —2° bis +13°.

4. Dagegen absorbiert der graue, vulkanisierte Kautschuk bei einer Temperatur von —2° etwa sein gleiches Volumen Kohlensäure. Der spez. Absorptionskoeffizient des Gases nimmt bei wachsender Temperatur ab.

Daß in der Tat Kohlensäure durch Kautschuk zu diffundieren vermag, wurde von Grunmach[23]) festgestellt, der folgendes fand: Die Diffusionsgeschwindigkeit stieg mit Vergrößerung des Unterschiedes der Partialdrucke zu beiden Seiten der Membran und nahm mit größerer Dicke der Platte ab, ohne daß jedoch genaue Proportionalität bestand.

Eingehende Versuche mit Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure sind auch von Ditmar[23]) an einem aus reinem vulkanisiertem Kautschuk bestehenden Schlauche ausgeführt worden. Die erhaltenen Ergebnisse deuten mit Sicherheit auf Diffusion der untersuchten Gase hin. Die Diffusion der Gase findet aber nicht

mehr statt bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Die geringe Gasdurchlässigkeit des Kautschuks benutzt man in der Technik, um Hohlkörper aus vulkanisiertem Kautschuk (wie Bälle, Ballons usw.) mit Gas zu füllen und aufzutreiben. In gleicher Weise benutzt man die Wasserundurchlässigkeit des Kautschuks zur Herstellung wasserdichter Gewebe und Schuhe (s. a. chemisches Verhalten).

Optische Eigenschaften (Verhalten gegen Licht)[24]: Der gewaschene und getrocknete Rohkautschuk ist eine in dünner Schicht durchscheinende, mehr oder weniger braungefärbte Masse. Die Färbung wird durch die Gegenwart oxydierender Enzyme bewirkt. Einige Sorten der aus Ceylon stammenden Plantagenkautschuke, die im Ursprungszustande gewaschen und getrocknet werden, sind fast farblos, was dadurch erreicht wird, daß man die Kautschukmilch vor der Koagulation mit Natriumbisulfit behandelt.

Bringt man gut gereinigten Kautschuk zwischen die Nikols eines Polarisationsapparates und läßt rotbraunes Licht durch, so zeigen sich prismatische Farben, die stark hervortreten, wenn man die dünnen Kautschukblättchen zwischen zwei starken Glasplatten zusammenpreßt.

Die Einwirkung des Lichts auf die Haltbarkeit des Kautschuks s. u. Technologie, über die Mitwirkung der Oxydation wird bei den chemischen Eigenschaften die Rede sein. Erwähnt sei hier noch die Beobachtung von Swans[25]), daß Kautschuk, der der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt war, im Gegensatz zu unbeleuchtetem, beim Aufdrucken auf den lithographischen Stein diesen befähigt, fette Schwärze aufzunehmen. Diese Beobachtung ist für die Reproduktionstechnik von Bedeutung.

Elektrische Eigenschaften[26]): Der Kautschuk ist ein Nichtleiter der Elektrizität und ein guter Isolator. Vulkanisierter Hartkautschuk wird durch Reiben elektrisch. Die Dielektrizitätskonstante schwankt zwischen 2,0—3,2. Hartkautschuk besitzt großen spezifischen Widerstand, eine Platte von 1,9 mm hat bei 19° und 40% Luftfeuchtigkeit einen Widerstand von 4200,10 Megohm. Seine Durchschlagsfestigkeit, der Widerstand, den er dem Durchschlagen des elektrischen Funkens entgegensetzt, ist daher auch sehr groß. Eine Hartgummiplatte z. B. von 1 mm Dicke, die nur aus Paragummi und 35% Schwefel besteht, verträgt 148 000 Volt. Allerdings ist die Verwendung von reinem Hartgummi als Isolierungsmaterial dadurch beschränkt, daß er bereits bei etwa 70° weich wird und über 200° erwärmt allmählich verkohlt, ferner daß er brennbar ist.

Planmäßige Untersuchungen über den Einfluß von Zusatzstoffen in der Kautschukmischung auf das Isolationsvermögen sind von Heinzerling und Pahl[27]) ausgeführt worden; es sei hier nur hervorgehoben, daß die reine Mischung von Kautschuk und Schwefel keineswegs das beste Isolierungsmaterial darstellt, sondern daß namentlich gewisse organische Beimengungen wie z. B. Paraffinkohlenwasserstoffe die Isolationsfähigkeit erheblich zu erhöhen vermögen.

Chemisches Verhalten. Der Kautschuk ist wie alle ungesättigten Verbindungen der organischen Chemie befähigt, Additionsprodukte zu bilden.

Bei längerem Lagern an der Luft nimmt der Kautschuk Sauerstoff auf und wird hart und brüchig. Bei Lichtabschluß findet keine Sauerstoffaufnahme statt. Rohkautschuk erleidet weniger Oxydation, als gereinigter, mastizierter Kautschuk.

Mit der Oxydation des vulkanisierten Kautschuks ist häufig die Bildung von Schwefelsäure verknüpft. Die Oxydation des Kautschuks wird beschleunigt durch die Gegenwart von Kupfersalzen.

Bei Einwirkung von Ozon findet ebenfalls eine Anlagerung an die Doppelbindung des Kautschukkohlenwasserstoffs statt und es entstehen die sog. Ozonide. Harries[28]) benutzte diese Reaktion, um die Konstitution des Kautschukkohlenwasserstoffs aufzuklären. Er ließ auf eine Chloroformlösung von Kautschuk Ozon einwirken und erhielt ein Ozonid der Formel $C_{10}H_{16}O_6$, welches bei der Spaltung mit Wasser in Lävulinaldehyd und ein Superoxyd des Lävulinaldehyds zerfiel. Letzteres wird durch anhaltendes Kochen in Lävulinaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd gespalten, welches sekundär den Aldehyd zu Lävulinsäure oxydiert. Auf Grund dieser Beobachtungen faßte Harries den Kautschuk als 1,5-Dimethylzyklooktadien auf. Diese Auffassung hat sich später nicht aufrecht erhalten lassen und Harries ist nach neueren Forschungen zu einem anderen Resultat gekommen (s. chemische Natur des Kautschuks).

Die Halogene wie Chlor, Brom, Jod bilden mit dem Kautschuk Additionsprodukte, die zum Teil in der Analyse des Kautschuks Verwendung finden (s. chemische Prüfung).

In kaltem und warmem Wasser ist Kautschuk ganz unlöslich, nimmt aber in dünnen Streifen bei längerem Liegen unter Wasser erhebliche Mengen davon

auf Payen[29]) fand, daß bei 30tägigem Liegen des Kautschuks in Wasser das Gewicht des angewendeten Materials um 18,7—26,4%, das Volumen um 15—16% zugenommen hatte.

Von Metallen wirken nur Kalium und Natrium in reiner Form auf den Kautschuk ein.

Die Alkalimetalle werden benutzt, um aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Butadien durch Polymerisation kautschukartige Massen herzustellen, Natrium und Kalium befördern die Polymerisation.

Von den Metalloiden hat die Einwirkung des Schwefels auf den Kautschuk die größte technische Bedeutung erlangt.

Die Verfahren, die diese Reaktion bewirken, bezeichnet man als Vulkanisation[30]) und zwar werden Heiß- und Kaltvulkanisationen unterschieden. Bei der Heißvulkanisation wird Kautschuk, mit mehr oder weniger Schwefel gemischt, längere oder kürzere Zeit auf Temperaturen erhitzt, die für den gewünschten Zweck erprobt sind. Bei der Kaltvulkanisation wird der zu vulkanisierende Kautschuk durch eine dünne Lösung von Schwefelchlorür (S_2Cl_2) in der Kälte hindurchgeführt, damit bebürstet oder auch mit Schwefelchlorürdämpfen behandelt. Dieses Verfahren ist nur ausführbar bei der Herstellung von Gummiwaren mit dünnen Wandungen.

Die bei der Reaktion entstehenden Substanzen sind Weichgummi, wenn sie relativ wenig gebundenen Schwefel enthalten. Dies ist der Fall, wenn sie eine kurze Zeit hindurch auf 130—180° erwärmt worden sind (Schläuche, Auto-, Fahrradreifen). Behandelt man den Kautschuk längere Zeit mit viel überschüssigem Schwefel bei niederer (120 bis 135°) oder höherer Temperatur (150 bis 160°), so entsteht Hartgummi oder Ebonit. Viel freien ungebundenen Schwefel enthaltende Kautschukwaren neigen zum sog. „Ausblühen", d. h. es tritt an ihrer Oberfläche eine Schwefelausscheidung ein, die den Artikeln ein unschönes Aussehen gibt.

Der Kautschuk kann auch nach Ostromyslenski[31]) in Abwesenheit von Schwefel mit Hilfe von Nitroverbindungen, Peroxyden oder Persäuren polymerisiert werden, aber hierbei entstehen wie Buntschoten festgestellt hat, keine guten Vulkanisate.

Bei der Vulkanisation ist die Menge der im Rohkautschuk vorhandenen Eiweißstoffe und Harze von Bedeutung, diese beschleunigen die Vulkanisation. Eine vulkanisationsbeschleunigende Wirkung haben auch Alkalien, gebrannter Kalk, Magnesia, Bleiglätte und einige organische Körper wie Piperidin, Diäthylamin und gewisse feste Derivate dieser Körper.

Verdünnte Säuren greifen Kautschuk nicht an, konz. Salzsäure macht ihn ebenso wie Chlor- und Bromgas brüchig.

Bei der Wirkung von feuchtem Chlorwasserstoffgas auf eine Lösung von Kautschuk in Chloroform erhielt Weber[32]) ein Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Ebenso entstehen bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd, salpetriger Säure, schwefliger Säure auf Lösungen von Kautschuk Reaktionsprodukte, die zum Teil für die Analyse von Kautschuk und Kautschukwaren von Bedeutung sind und unten noch näher besprochen werden.

Konz. Schwefelsäure bewirkt bald Verkohlung unter Entwicklung schwefliger Säure, konz. Salpetersäure zersetzt Kautschuk unter Bildung von Untersalpetersäure, Kohlensäure, Oxalsäure und eines fettartigen Körpers.

Die Wirkung von Alkalien und basischen Oxyden auf vulkanisierten Kautschuk ist bei der Vulkanisation schon kurz erwähnt worden.

Für die Technik ist besonders das Verhalten von Kautschuk gegen Lösungsmittel von großer Bedeutung.

Der Kautschuk bildet mit organischen Lösungsmitteln Quellungen, die im Ultramikroskop deutlich die Eigenschaften kolloider Lösungen, vor allem die Brownsche Bewegung zeigen.

Die Quellungsfähigkeit des Kautschuks ist nach Ditmar[33]) in hohem Maße von seiner chemischen und physikalischen Beschaffenheit abhängig. Für Schwefelkohlenstoff ergab sich z. B., daß die einzelnen Kautschuksorten um so leichter aufquollen, je mehr Harz sie enthielten. Reiner Kautschukkohlenwasserstoff quoll leichter, als trockner Rohpara, dieser wieder erheblich leichter als trockner entharzter Parakautschuk. Ausgewalzter Para, dessen ursprüngliche Struktur durch das Walzen zerstört worden ist, quillt erheblich leichter als trockener Rohpara. Bewegung der Flüssigkeit erleichtert das Aufquellen.

Als Lösungsmittel oder besser Dispersionsmittel für Kautschuk gelten unter anderen Benzol und seine höheren Homologen, Petroläther, Paraffin und andere Kohlenwasserstoffe, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und andere Alkylchloride, ferner Schwefelkohlenstoff und Chinolin. In allen diesen Lösungen quillt der Kautschuk zunächst auf und kann auch mit beliebigen Mengen davon mechanisch

durch Rühren oder Schütteln zu einer gleichmäßigen Masse gemischt werden. Von diesen „Lösungen" im technischen Sinne wird noch besonders die Rede sein. Die eigentliche freiwillige Löslichkeit aber ist ziemlich gering. Sie beträgt, wie Harries nachgewiesen hat, in Benzol nur ungefähr 1,5 %.

Nach W. Schmitz[34]) kann man die Lösungsmittel für Kautschuk in zwei Gruppen einteilen: 1. Gruppe: Lösungsmittel, deren Siedepunkt 80° nicht übersteigt, die den Kautschuk bei dem Löseprozeß nicht wesentlich verändern. 2. Gruppe. Lösungsmittel, deren Siedepunkt zwischen 80° und 200° liegt, die auf 80—90° erwärmt den Kautschuk glatt lösen, jedoch nicht ohne ihn tiefgreifend zu verändern und ihm seine wertvollsten mechanischen Eigenschaften zu nehmen (z. B. Anisol, Phenetol und gechlorte Azetylene). In diese Gruppe gehören aber auch die sog. Akzeleratoren, die selbst in kleinen Mengen anderen Lösungsmitteln zugefügt, deren Lösungsvermögen wesentlich erhöhen. Es sind durchweg auch Körper von ziemlich hohem Siedepunkt, die, wie Schmitz annimmt, auch in der Verdünnung auf Kautschuk etwas zersetzend einwirken. Hochsiedende gechlorte Äthane scheinen sich nach den Beobachtungen von Schmitz als Akzeleratoren besonders gut verwenden zu lassen, wie z. B. das Pentalin (Pentachloräthan). Ganz aufgeklärt ist die Wirkungsweise der Akzeleratoren allerdings weder in ihren Ursachen, noch in ihren Folgen für die Strukturveränderung des gelösten Kautschuks. Übrigens sind die Lösungsverhältnisse des Rohkautschuks, wie er in den Handel kommt, sehr wesentlich verschieden je nach der Qualität der betreffenden Kautschukart und nach der mechanischen Vorbehandlung.

Besonders eigenartig sind auch die Löslichkeitsverhältnisse des Kautschuks in Äther, die auch Harries[35]) untersucht hat. Frisch gefällter Kautschuk ist leicht löslich in Äther. Trocknet man ihn aber, nachdem man ihn mit Azeton von anhaftenden Harzen befreit hat, so wird er fast ganz unlöslich, und zwar nicht nur in Äther. Durch Kochen in Eisessig kann man ihn in die lösliche Form zurückverwandeln. Eine dritte ölige Modifikation beobachtete Harries, wenn er Kautschuklösungen in der Wärme stehen ließ und dann mit Alkohol ausfällte. Doch wird auch dieses Produkt rasch fest und schließlich unlöslich. Endlich erhielt er noch eine vierte, bröcklig amorphe Modifikation, wenn er benzolische Kautschuklösungen mit Schwefelsäure schüttelte. Übrigens sind alle diese Modifikationen wohl nicht ganz scharf voneinander geschieden. Es gibt mancherlei Übergänge und Zwischenstufen unter ihnen.

In Alkohol und Azeton ist Kautschuk nur spurenweise löslich, weshalb diese Substanzen zum Fällen von Kautschuk aus seinen Lösungen verwendet werden. Ganz quantitativ ist die Fällung jedoch nicht. Alkohol wirkt besonders heiß schwellend unter Volumen- und Gewichtsveränderung, dabei werden 2% einer gelben, fettähnlichen Masse herausgelöst. Der Kautschuk verliert an Dehnbarkeit, wird durchscheinend und klebrig, ohne daß seine eigentliche Lösung eintritt. Technisch hat die Wirkung des Alkohols auf Kautschuk dadurch Bedeutung, daß durch vorheriges Einlegen von Kautschuk in Alkohol die Löslichkeit des Kautschuks in anderen Mitteln befördert wird.

Die Quellbarkeit der vulkanisierten Produkte ist im Vergleich mit dem Rohkautschuk eine so geringe, daß eine gleichmäßige Verteilung erst bei Temperaturen eintritt, bei denen bereits eine starke Depolymerisation des Kautschuks erfolgt. Infolgedessen besitzen Lösungen von vulkanisiertem Kautschuk eine weit geringere Viskosität, als Rohkautschuklösungen und die aus solchen Lösungen durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Ausfällen mit Alkohol gewonnenen Kautschukmassen sind weich und schmierig. Sofern aber beim Lösen und beim Abtreiben des Lösungsmittels 150° nicht übersteigende Temperaturen angewandt worden sind, wird diese Weichheit nur durch die Depolymerisation und nicht durch pyrogene Zerstörung bedingt. Solche weichen Massen können durch dieselben chemischen Mittel, die eine Koagulation der Kautschukmilch bewirken, wieder in zähe, nervige Kautschukmassen übergeführt werden.

Physiologisches Verhalten: Die meisten Kautschuksorten sind geschmacklos, nur einige minderwertige afrikanische Sorten haben einen eigentümlich süßlichen oder aromatischen Geschmack, der von dem im Kautschuk vorhandenen Beisubstanzen herrührt. Viele Kautschuksorten, wie Parakautschuk, werden bei der Gewinnung geräuchert und riechen daher nach den empyreumatischen Bestandteilen des verwendeten Räuchermaterials.

Materialprüfung[36]): Rohkautschuk. Bei der Bearbeitung und Erkennung von Rohkautschuksorten ist auf Farbe, Geruch, Geschmack, Feuchtigkeit, Schmutz des Musters zu achten und zu prüfen,

ob der Kautschuk elastisch, nervig, harzig oder durch äußere Oxydation klebrig geworden ist. Auch auf Beschwerungen wie Sand und Metallteile und Beimischungen von Mehl ist zu achten. Vor allem dürfen die Muster für die Wertbestimmung von Kautschuk nicht zu klein sein, da der Feuchtigkeitsgehalt sonst nicht beurteilt werden kann. Auch ist es zweckmäßig, größere Käufe stets nur auf Grund eines 5 kg-Musters abzuschließen, welches einer technischen Prüfung unterzogen wird.

Zu diesem Zweck werden von der Probe an möglichst vielen Stellen kleine Teile abgeschnitten und diese auf der Walze zusammengewalzt.

Zur Bestimmung des Waschverlustes wird ein Teil der Durchschnittsprobe in derselben Weise wie bei der Verarbeitung des Kautschuks (s. Technologie) auf einer kleinen Laboratoriumswaschwalze erschöpfend mit Wasser ausgewaschen und dann zunächst an der Luft, hierauf im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise werden Feuchtigkeit, mechanische Beimengungen wie Sand, Pflanzenteile, Humus, Stoffasern, Steine und Pflanzenextraktivstoffe, die dem Rohkautschuk von der Gewinnung her beigemengt sind, und als Waschverlust bezeichnet werden, bestimmt.

Die Bestimmung der azetonlöslichen Bestandteile ermittelt man, indem man etwa 2 g der gewaschenen und getrockneten Probe im Zuntzschen Extraktionsapparat 10 Stunden lang mit Azeton extrahiert. Da der im Azeton quellende Kautschuk leicht zusammenfließt und dann dem Eindringen des Extraktionsmittels großen Widerstand entgegensetzt, empfiehlt es sich, die mit der Schere fein zerschnittene Kautschukprobe auf einen etwa 20 cm langen und etwa 5 cm breiten Streifen von gut gewaschenem, mit Azeton extrahiertem und getrocknetem Seidenmusselin gleichmäßig zu verteilen. Man schlägt dann auf jeder Seite den Stoff in einer Breite von etwa 1 cm um die Probestückchen und rollt den Streifen auf. Die so entstandene Puppe kann ohne Papierhülle in den Extraktionseinsatz gelegt und extrahiert werden. Bei dieser Arbeitsweise werden die einzelnen Teilstückchen der Probe durch Stoffschichten voneinander getrennt und ein die Extraktion verhinderndes Zusammenfließen ist nicht mehr möglich. Da mehrere solcher Extraktionen gleichzeitig ausgeführt zu werden pflegen, so benutzt man meist ein System von sechs Extraktionsapparaten, die auf einem runden gemeinschaftlichen Wasserbad im Kreise angeordnet sind (s. Abb. 1).

Zur Ermittlung des Gehaltes an eiweißartigen Bestandteilen wird der Stickstoff nach dem Verfahren von Kjeldahl bestimmt und der Eiweißgehalt durch Multiplikation der gefundenen Menge N mit dem Faktor 6,25 berechnet.

Die Bestimmung der mineralischen Bestandteile geschieht bei der technischen Analyse einfach durch vorsichtiges Veraschen von 1—2 g der Substanz.

Der Reinkautschukgehalt wird nach Ermittlung des Gehaltes an Beimengungen und Verunreinigungen durch Rechnung gefunden. Die ermittelten Einzelwerte in

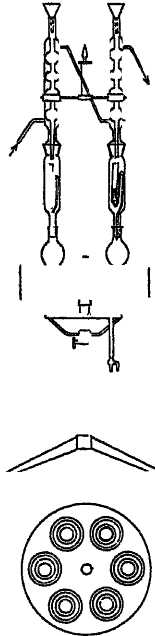


Abb 1.

Prozenten werden addiert und die Summe von 100% abgezogen. Die Differenz gibt den Reinkautschukgehalt des Produktes.

Nach Schneider[37]), Frank[38]) und Fendler[39]) kann der Reinkautschuk auch auf direktem Wege durch Ausfällen bestimmt werden. Spence[40]) bestimmt den Kautschuk in mit Azeton extrahiertem Material. Harries[41]), Fendler[42]), Alexander[43]) und Budde[44]) haben versucht, den Kautschuk in Form von Derivaten (Nitrosit, Tetrabromid) zu bestimmen. Diese Methoden haben sich vielfach als brauchbar erwiesen, aber es ist noch nicht in allen Fällen gelungen, ein einwandfreies Resultat zu erzielen.

Für die Bewertung des Rohkautschuks

kommen weiter noch die Prüfungen der mechanischen Eigenschaften der vulkanisierten Probe in Betracht, die bei dem vulkanisierten Kautschuk näher besprochen werden.

Hier soll nur noch auf die Bewertung des Kautschuks nach dem Viskositätsgrade seiner Lösungen hingewiesen werden. Diese Untersuchungen sind besonders von Axelrod[45]), Schidrowitz[45]) und Goldbrough, Fol[46]) und Frank[47]) gefördert worden. Frank hat auch ein für diesen Zweck verwendbares Viskosimeter beschrieben.

Die für die Kautschukindustrie außer Kautschuk in Betracht kommenden Hilfsstoffe[48]): Zu den Kautschukmischungen, die zur Herstellung von Kautschukwaren dienen, werden eine ganze Reihe von anorganischen und organischen Hilfsstoffen verwendet.

Von den anorganischen Beimengungen kommen hauptsächlich Bleioxyd, Bleimennige, Bleiweiß, Zinkoxyd, Lithopone, Goldschwefel, Zinnober, Eisenoxyde, Kreide, Schwerspat, Magnesia, Magnesium-Aluminiumsilikate, Glas, Bimsteinpulver in Betracht.

Von organischen Füllstoffen sind hauptsächlich Faktis, fette Öle, Harze, Vaselin, Ceresin, Paraffin, Wachs, Asphalt, Mineralrubber, Pech, Ruß, Mehl, Faserstoffe, Viskose, organische Farbstoffe zu erwähnen.

Regenerierter Kautschuk, der aus Kautschukabfällen gewonnen wird, wird in derselben Weise wie vulkanisierter Kautschuk geprüft.

Vulkanisierter Kautschuk. Für die chemische Analyse von vulkanisiertem Kautschuk und Kautschukwaren ist die Probeentnahme und die Herstellung des Durchschnittsmusters von großer Bedeutung. Zu diesem Zweck schneidet man von dem Untersuchungsmaterial an verschiedenen Stellen kleine Proben ab und zerkleinert diese mit der Schere oder einer groben Eisenraspel. Bei Kautschukwaren mit Stoffeinlage entfernt man vielfach den Kautschuk nach Befeuchten mit Benzin auf mechanischem Wege. Bei der Ausführung der Analyse empfiehlt es sich stets zwei Proben gleichzeitig anzusetzen.

Da es allgemein anerkannte Vorschriften für die Untersuchung von vulkanisierten Kautschukwaren noch nicht gibt, soll hier der Analysengang von Gottlob[49]) mit Abänderungen von Alexander[50]) wiedergegeben werden.

Nach Gottlob werden 3—5 g des möglichst fein zerkleinerten Durchschnittsmusters im Soxhlet- oder Zuntzschen Apparat mit Azeton erschöpfend extrahiert.

Die Lösung:

Gruppe I enthält: Kautschukharze, Fette, Mineral- und Harzöle, feste Kohlenwasserstoffe, freien Schwefel.

Der unlösliche Rückstand wird wieder im Soxhlet mit Pyridin ausgezogen. In der Lösung sind enthalten die Körper der

Gruppe II. Teer, Pech, Asphalt.

Behandelt man am Wasserbade in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler den in Pyridin unlöslichen Teil mit alkoholischer Natronlauge, so geht in Lösung

Gruppe III. Weißer Faktis, brauner Faktis, oxydierte Öle.

Der Rückstand wird nitrosiert und mit Azeton extrahiert. Die Azetonlösung enthält

Gruppe IV, den Kautschuk als Nitrosit.

Der bei dieser Behandlung unverändert gebliebene Anteil wird mit heißem Wasser ausgelaugt und die Lösung enthält

Gruppe V: Stärke und Dextrin.

Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand in einem hohen Standzylinder, der mit einem eingeschliffenen Ausguß versehen ist, mit Chloroform geschlämmt, in dem

Gruppe VI: Organische Verunreinigungen löslich sind.

Der unlösliche Rückstand enthält als

Gruppe VII nur mehr anorganische Zusätze, die sich nach bekannten Grundsätzen analysieren lassen.

I. Die Bestimmung der azetonlöslichen Anteile geschieht in folgender Weise. 2 g der zerkleinerten Probe werden in extrahiertem Seidenmusselin zu einer Puppe aufgerollt und im Zuntzschen oder Soxhletschen Extraktionsapparat zehn Stunden lang mit Azeton extrahiert. Aus dem den Extrakt enthaltenden, vorher gewogenen Kölbchen wird das Azeton abdestilliert und der Extrakt im Trockenschrank bei 70—80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Außerdem wird das extrahierte Material, nachdem es aus dem Musselin herausgenommen worden ist, auf einem Uhrgläschen gewogen und der Gewichtsverlust bestimmt.

Im Azetonextrakt sind freier Schwefel, Paraffinkohlenwasserstoffe und sonstige Stoffe wie depolymerisierte Kautschuksubstanz, azetonlösliche Anteile von Faktis, Mineralöle, Harzöle, lösliche Teile von Teer, Pech und Asphalt enthalten, sowie die eigentlichen Kautschukharze. Die Bestimmung des azetonlöslichen Schwefels wird weiter unten bei den Schwefelbestimmungen besprochen werden.

Die Bestimmung des Gehaltes an Paraffinkohlenwasserstoffen geschieht in An-

lehnung an die von D. Holde[51]) angegebene Methode. Man löst den getrockneten Azetonextrakt in einem Gemisch von 1 Teil Äthyläther und 1 Teil absolutem Alkohol auf, fügt alsdann unter beständiger Abkühlung bis auf —20° gerade so viel des Alkoholäthergemisches zu, bis eben alle öligen Teile bei —20° gelöst und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Die ausgeschiedenen Paraffinflocken werden dann auf einem durch Kältemischung aus Viehsalz und Eis (—21°) gekühltem Trichter von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter Absaugen getrennt, mit entsprechend stark gekühltem Alkohol-Äthergemisch gewaschen und dann mit heißem Benzin oder Benzol in ein gewogenes Glasgefäß gespült. Das Benzin wird dann auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft. Das ätherisch-alkoholische Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther aufgenommen und das Verfahren nochmals wiederholt. Die hierbei erhaltenen Paraffinkohlenwasserstoffe werden mit denen der ersten Fällung vereinigt. Ergibt sich nach Abkühlen, daß das Paraffin von harter Beschaffenheit ist, so wird es im Trockenschrank ¼ Stunde bei 105° erhitzt und nach Abkühlen im Exsikkator gewogen. Handelt es sich um weicheres, unter 45° schmelzendes Paraffin, so wird dieses zweckmäßig bei etwa 50° im Vakuumtrockenschranke einige Stunden getrocknet und dann gewogen.

Die Bestimmung sonstiger Stoffe (s. o.) kommt für die technische Analyse nicht in Betracht. Angaben über die Erkennung und Bewertung dieser Stoffe finden sich in dem von D. Holde herausgegebenen Buche: „Die Untersuchung der Mineralöle und Fette“, Berlin 1913.

Die Menge der Kautschukharze wird bei einfachen Mischungen aus der Differenz berechnet.

II. Die Bestimmung von Teer, Pech, Asphalt usw. geschieht in folgender Weise: Der mit Azeton extrahierte Rückstand wird in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Pyridin 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird filtriert und der extrahierte Rückstand auf dem Filter mit heißem Azeton erschöpfend ausgewaschen. Dann wird wieder auf dem Uhrgläschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

III. Das mit Pyridin oder Schwefelkohlenstoff extrahierte Material wird in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 50 ccm ½ normaler alkoholischer Natronlauge 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, dann wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen bis die Kautschukstückchen beim Aufdrücken von rotem Lackmuspapier keine Bläuung mehr hervorrufen. Der Rückstand wird auf dem vorher benutzten und gewogenen Uhrglase im Dampftrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die abfiltrierte Lauge und die Waschwässer werden auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten wird quantitativ in einem Schütteltrichter übertragen. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und quantitativ mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird zuerst mit etwas Wasser, dann mit etwas Bariumchloridlösung und dann wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Hierauf wird die Lösung in einem gewogenen Wägegläschen zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 70—80° zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen.

Über den Schwefel in den unverseifbaren Anteilen wird unter Schwefelbestimmung noch die Rede sein.

IV. Die Nitrosierung ist ein sehr einfacher Prozeß. Nach Alexander[52]) ist es am zweckmäßigsten, sich zunächst eine möglichst gesättigte Lösung von Salpetrigsäuregas in Tetrachlorkohlenstoff herzustellen. Hierzu kann man sich jeder beliebigen, zur Entwicklung und Absorption von Gasen geeigneten Apparatur bedienen. Das Gasgemisch wird aus Arsentrioxyd und konz. Salpetersäure entwickelt, um ein an Stickstoffdioxyd reiches Gas zu erhalten. Die Gegenwart von NO ist für die Reaktion vollkommen belanglos. Etwa 1 g des Rückstandes von Gruppe III übergießt man in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm der Salpetrigsäuregaslösung und läßt bei 10° möglichst nicht übersteigender Temperatur über Nacht stehen. Am anderen Tage gießt man den Tetrachlorkohlenstoff der durch überschüssiges NO_2 noch grün gefärbt sein muß, vom gebildeten Nitrosit ab, wäscht noch einige Male mit reinem Tetrachlorkohlenstoff nach und löst das Nitrosit in Azeton. Die Azetonlösung verdampft man bei möglichst niedriger Temperatur und trocknet bei 40—50° bis zur Gewichtskonstanz.

Aus der gefundenen Menge Nitrosit wird dann mit Hilfe des von Alexander empirisch ermittelten Berechnungsfaktors: „1 Teil vulkanisierter Kautschuk = 2,4 Teile Nitrosit“ die Menge Reinkautschuk berechnet. Diese Methode gibt ebenso wie die Tetrabromidmethode von Axelrod annähernd genaue Werte.

In der technischen Analyse wird der Kautschuk zumeist einfach nach

der Differenzmethode berechnet. Zu diesem Zwecke werden die gefundenen Einzelwerte in Prozenten addiert und diese Summe von 100% abgezogen. Die Differenz ergibt den Reinkautschukgehalt der Probe.

V. Mit Beziehung auf die Bestimmung von Stärke ist zu bemerken, daß sich Stärke auch in sehr geringer Menge leicht mit Jodlösung nachweisen läßt, es bildet sich dabei blaue Jodstärke.

VI. Organische Beimengungen wie Zellulose und Faserstoffe können nach dem angegebenen Verfahren nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Die Bestimmung der Zellulose geschieht am besten nach der von G. Hillen[53]) angegebenen Methode in der ursprünglichen Substanz mit Schweizers Reagens.

VII. In den Gruppen V und VI ist eine organische Verunreinigung und die Beimengung von Ruß nicht berücksichtigt. Diese Substanz geht mit in die Gruppe VII über und kann durch Veraschung bestimmt werden.

Die anorganischen Füllstoffe werden in der technischen Analyse auch vielfach durch vorsichtiges Veraschen bestimmt. Für die Veraschung werden etwa 3 g der grob zerkleinerten Probe in einem Porzellanschälchen von 40 mm Durchmesser abgewogen. Das Schälchen wird in eine durchlochte Asbestplatte gestellt und mit kleiner Flamme mit Vorsicht verascht, so daß die pyrogenen Gase nicht zur Entflammung kommen.

Ferner werden für die Bestimmung der anorganischen Stoffe eine Reihe verschiedenartiger Lösungsverfahren angegeben, die darauf beruhen, daß man auf die Probe bei erhöhter Temperatur ein geeignetes Lösungsmittel einwirken läßt, das alle vorhandenen organischen Stoffe löst, die anorganischen dagegen ungelöst zurückläßt. Für diesen Zweck empfehlen sich Xylol, höhere Petroleumfraktionen, Paraffinöl, Kampferöl, Kumol, Phenetol, Anisol u. a. Die zuverlässigste, wenn auch nicht einfachste dieser Methoden ist die von Frank[54]) und Marckwald angegebene, die auf der Zersetzung mit Xylol im Autoklaven beruht. Die meisten anderen Verfahren, bei denen die Probe längere Zeit mit dem Lösungsmittel am Rückflußkühler gekocht werden soll, sind mit nicht unerheblichen Fehlerquellen behaftet. Niedriger siedende Lösungsmittel lassen leicht Anteile der vulkanisierten Kautschuksubstanz ungelöst zurück, und zwar besonders dann, wenn es sich um etwas höher vulkanisierte Produkte handelt. Lösungsmittel dagegen, deren Siedepunkt in der Nähe von 200° C liegt, bewirken zwar die Zersetzung und Lösung der Kautschuksubstanz glatt und vollkommen, sie nehmen aber auch gewisse anorganische Stoffe in nicht unbeträchtlicher Menge auf, so daß dadurch die Methode unbrauchbar wird. Besonders ist dies beim Paraffin- und Kampferöl der Fall. Nur bei Kautschukprodukten, die erhebliche Mengen von Goldschwefel enthalten, führt die Veraschung leicht zu unzuverlässigen Ergebnissen.

Über die Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel[55]) im Kautschuk werden in Lunge-Berl (Chem. Techn. Untersuchungsmethoden, Berlin 1911) Vorschriften gegeben.

Für die Prüfung von vulkanisierten Kautschukwaren sind vor allem auch die Schwefelbestimmungen von großer Bedeutung.

Der Gesamtschwefel wird in folgender Weise bestimmt: ungefähr 2 g der getrockneten Substanz werden mit der Schere so fein wie nur möglich zerkleinert, im Nickeltiegel mit 15 g Natriumperoxyd und einer Messerspitze Salizylsäure grob gemischt. Der Tiegel wird in ein mit Wasser und einem kleinen Gestell versehenes Becherglas gestellt und durch einen glühenden Draht der Inhalt des Tiegels zur Entzündung gebracht. Nach der Zersetzung wird die Schmelze vorsichtig in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, filtriert, das Filter ausgewaschen und das Filtrat zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Bariumchlorid ausgefällt und das schwefelsaure Barium in der üblichen Weise durch einen Goochtiegel filtriert und gewogen.

Diese Bestimmungsmethode nach Kornek, die von Alexander[56]) für die Prüfung des vulkanisierten Kautschuks ausgearbeitet wurde, hat vor anderen Methoden[57]) wie die von Carius, Frank und Marckwald, Roetel, Hinrichsen den großen Vorzug, daß die Ausführung nur kurze Zeit in Anspruch nimmt.

Der Gesamtschwefel setzt sich zusammen:

a) aus dem azetonlöslichen Schwefel,
b) dem an Fettsäuren gebundenen Schwefel,
c) dem an Mineralstoffe gebundenen Schwefel und
d) dem an Kautschuk gebundenen Schwefel, dem sog. Vulkanisationsschwefel.

a) Die Bestimmung des Schwefels im Azetonextrakt wird in folgender Weise ausgeführt: Falls die Menge des Azetonextraktes nicht mehr als 0,2—0,3 g beträgt, wird der Extrakt im Kölbchen in 50 ccm konz. Salpetersäure in der Wärme aufgenommen. Die Lösung wird mit 100 ccm

Wasser verdünnt und dann filtriert. Das Filtrat wird in einem etwa 100 ccm fassenden Schälchen unter Zusatz einiger Körnchen Chlornatrium zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Chlorbarium gefällt.

b) An Faktissäuren gebundener Schwefel wird in gleicher Weise wie Schwefel im Azetonextrakt bestimmt.

c) Schwefel an Mineralstoffe gebunden wird in folgender Weise bestimmt: Die Asche wird in dem zur Veraschung benutzten Schälchen mit etwa 10 g Natriumkarbonat und etwas Natriumperoxyd geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, die Lösung

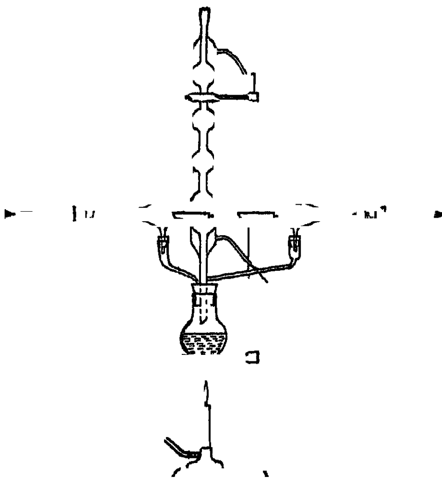


Abb. 2.

filtriert, angesäuert und mit Chlorbarium gefällt.

d) Den Vulkanisationsschwefel erhält man, wenn man die Summe der verschiedenen Schwefelanteile (a+b+c) vom Gesamtschwefel abzieht. Da diese indirekte Bestimmung des Vulkanisationsschwefels nicht sehr genau ist, schlägt Alexander[54]) vor, den Schwefel im Nitrosit zu bestimmen. Die Bestimmung geschieht am besten nach dem Kornekschen Verfahren (s. Best. des Gesamtschwefels) mit einem Teil des in IV gewonnenen Nitrosits.

Aus der gefundenen Menge Vulkanisationsschwefel und aus dem Reinkautschukgehalt der Probe berechnet man den Vulkanisationskoeffizienten. Dieser von C. O. Weber[59]) eingeführte Begriff bezeichnet die Schwefelmenge, die von 100 Teilen Reinkautschuk gebunden worden ist. Die Berechnung des Vulkanisationskoeffizienten x erfolgt nach der Gleichung $x = \frac{a \times 100}{b}$, in der a den Prozentgehalt der Mischung von an Kautschuk gebundenen Schwefel und b den Prozentgehalt an Reinkautschuk darstellt.

Um die Analyse des Kautschuks zu vervollständigen, ist ferner noch die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes und des spez. Gewichtes von Wichtigkeit.

Um den Feuchtigkeitsgehalt zu ermitteln, werden etwa 0,5 g auf Schiffchen abgewogen, die bei 100° im Stickstoffstrome in dem in Abb. 2 dargestellten Apparat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Das Trocknen pflegt im allgemeinen in 3—4 Stunden beendet zu sein, falls nur wenig Feuchtigkeit vorhanden ist. Bei wasserreichen Proben ist längeres Trocknen erforderlich.

Das spez. Gewicht bestimmt man mittels einer gewöhnlichen Westphalschen Wage oder mit Hilfe des Pyknometers in bekannter Weise. Die Schwebemethode nach Minikes[60]) beruht darauf, daß je nach dem spez. Gewicht der Probe zu einer Zinkchloridlösung vom spez. Gewicht 2,00 Wasser oder zu Wasser Zinkchloridlösung hinzugegeben wird, bis das zu prüfende Material in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Die Bestimmung erfolgt in einem mit Teilung versehenen Reagenzglas, an dem die spez. Gewichte zwischen 1 und 2 direkt abgelesen werden können.

Bei der chemischen Untersuchung von Hartgummi benutzt man dieselben Methoden wie bei der Untersuchung von Weichgummi. Bei der Bestimmung des Reinkautschukgehaltes ist man auf die Differenzmethode angewiesen.

Wegen der Untersuchung von Kautschukstoffen, Kautschuklösungen, Pasten und der mikroskopischen Untersuchung sei auf Lunge-Berl, Chem. techn. Unters., Berlin 1911 verwiesen.

Für die Untersuchung des für isolierte Leitungen[61]) verwendeten Kautschukmaterials hat das Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde in Übereinkunft mit den Fabriken isolierter Leitungen Bestimmungen getroffen.

Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Gebrauchsfähigkeit[62]): Bei der großen Zahl der Gebrauchszwecke technischer Gummiwaren sollen einige Beispiele gewisse Richtlinien für die vorzunehmenden Versuche geben. In dem Handbuch von Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1911, und Post, Chemisch-technische Analyse, Braun

schweig 1907/08, werden nähere Angaben über diese Prüfungsmethoden gegeben.

Nach Gottlob und Kindscher werden die Materialien, die im Gebrauch mit chemischen Agentien, wie Säuren und Laugen, Salzlösungen und organischen Flüssigkeiten in Berührung kommen, in

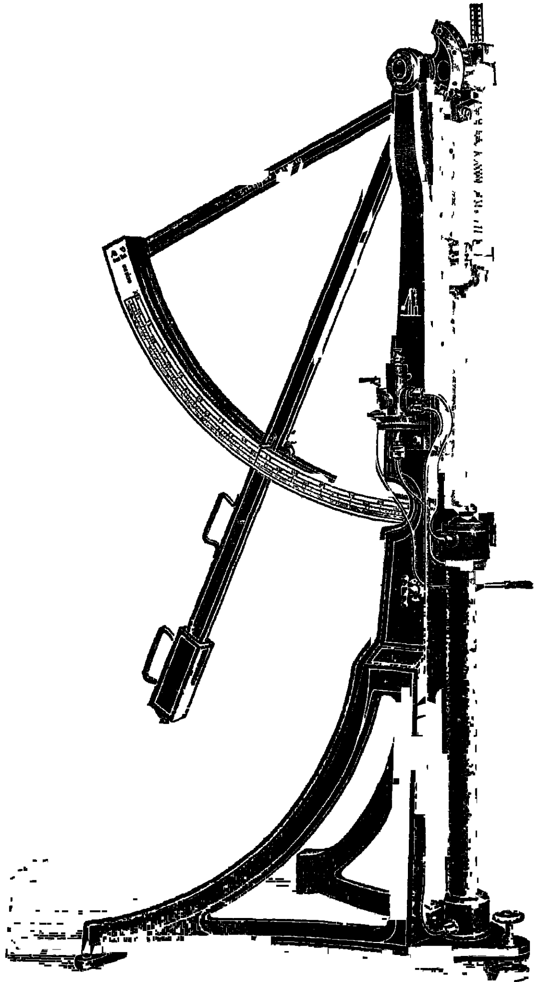


Abb 3.

die betreffenden Flüssigkeiten bei den in Frage kommenden Temperaturen und Drucken eingelegt und die Veränderungen beobachtet. Hier kann in vielen Fällen auch bereits die chemische Analyse Aufschluß geben. An Materialien, die mit Nahrungs- und Genußmitteln, wie Milch, Bier, Konserven usw. in Berührung kommen, ist festzustellen, ob sie deren Geschmack nicht nachteilig beeinflussen. Waren, die im Gebrauch gespanntem Wasserdampf ausgesetzt sind, werden unter entsprechenden Verhältnissen im Autoklaven usw. geprüft. Materialien, die zur elektrischen Isolierung dienen sollen, sind auf Durchschlagsfestigkeit usw., gummierte Stoffe auf Wasserdurchlässigkeit und, soweit sie für Bekleidungszwecke Verwendung finden sollen, auch auf Luftdurchlässigkeit zu prüfen

Die wichtigsten mechanischen Prüfungen bestehen in der Ermittlung der Zerreißfestigkeit und Dehnung

Von den zur Prüfung dieser Eigenschaften vorgeschlagenen Apparaten hat sich nach Alexander[63]) der Apparat von Schopper-Dalén am besten bewährt (Abb 3) Bei diesem Apparat wird durch einen hydraulisch angetriebenen Kolben ein sich ständig steigernder Zug auf eine zwischen drehbaren Rollen rotierende Ringprobe ausgeübt Die auf die Ringprobe einwirkende Zugkraft überträgt sich auf eine Neigungswage, deren Pendelstange beim Bruch der Probe durch Sperrklinken festgehalten wird. Das Versuchsergebnis wird selbstätig von einem Schaulinienzeichner auf Diagrammpapier aufgenommen, so daß man aus dem aufgezeichneten Diagramm ohne weiteres die durch eine bestimmte Zugkraft bewirkte Verlängerung sowie die für den Bruch aufzuwendende Kraft ersehen kann. Für die Herstellung der Ringproben werden Platten von 4 mm Stärke benutzt, die aus dem zu prüfenden Kautschukmaterial und einer entsprechenden Menge Schwefel durch Vulkanisation unter der Presse gewonnen werden. Aus diesen Platten erhält man die ringförmigen Normalprobekörper mit Hilfe für diesen Zweck besonders konstruierter Stanz- oder Schneidemaschinen.

Durch ein Umsteuerungsventil kann man beim Schopper-Dalénschen Apparat die Bewegung des Zugkolbens in jedem Stadium des Versuches umkehren. Dieser Apparat kann infolgedessen auch zur Aufzeichnung von Hysteresiskurven benutzt werden. Es ist für diesen Zweck nur erforderlich, daß vor dem Bruch der Probe die Umsteuerung vorgenommen wird und die das Auffangen der Pendelstange bewirkenden Sperrklinken ausgeschaltet werden.

Unter „Hysteresis“[64]) versteht man, in Anlehnung an die bei der Entmagnetisierung des Eisens auftretenden Erscheinungen, die Abweichung im Verlauf der Belastungs- und Entlastungskurve. Eine belastet gewesene Kautschukprobe geht bei der Entlastung nicht vollkommen auf die ursprüngliche Länge zurück. Die Abweichung zwischen der ursprüng-

lichen und der späteren Länge nennt man die „bleibende Länge“ oder „Resilienz“. Der Grad der elastischen Hysteresis wird vielfach für die Bewertung der elastischen Eigenschaften einer Kautschukprobe herangezogen. In vielen behördlichen Abnahmevorschriften ist die Bestimmung enthalten, daß eine Probe des in Frage stehenden Kautschukproduktes nach dem Dehnen auf ein bestimmtes Maß nach bestimmter Zeit nur eine bestimmt vorgeschriebene Vergrößerung ihrer ursprünglichen Länge zeigen dürfe. Diese Vorschrift gründet sich auf die Tatsache, daß eine einer bestimmten Zugwirkung ausgesetzt gewesene Kautschukprobe um so schneller und um so vollkommener auf ihre ursprüngliche Länge zurückgeht, je besser die mechanischen Eigenschaften des betreffenden Kautschukproduktes sind.

Die Ergebnisse dieser Prüfung können nach Kindscher[65]) noch durch Alterungsversuche wertvoll ergänzt werden. Wie bekannt, zeigen alle Kautschukwaren mit der Zeit mehr oder weniger starke Alterungserscheinungen, die besonders durch eine Verringerung der Dehnung und Elastizität zum Ausdruck kommen. Man unterwirft demgemäß die im frischen Zustande auf Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit geprüfte Kautschukprobe einem Lagerungsprozeß und stellt dann die gleiche Prüfung nach bestimmten Zeitabschnitten mit dem Material wieder an. Wesentlich lassen sich derartige Versuche beschleunigen, wenn man die Lagerung im Dunkeln bei einer Temperatur von 85—90° vornimmt. Die meisten Gummisorten zeigen dann schon nach einigen Tagen beträchtliche Veränderungen ihrer mechanischen Eigenschaften. Eine derartige Prüfung gibt dann ein Bild von der Neigung des Materials zu Alterungserscheinungen.

Zur Vornahme von Druckversuchen hat Martens eine Druckpresse konstruiert.

Für Abnutzungsversuche, die für Radbereifungsmaterial und Gummiabsätze eine Rolle spielen, wird im Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde ein Schleifapparat verwendet. Beide Apparate werden von Schopper in Leipzig gebaut.

Gegenstände von Hartgummi werden in derselben Weise geprüft wie Weichkautschukwaren, auch hier sind nach Gottlob[66]) die Prüfungen der Natur des betreffenden Gegenstandes anzupassen. Bei Akkumulatorenkästen ist z. B. die Bestimmung der sog. Ausbauchung sehr verbreitet, was eigentlich nichts anderes ist, als die auf 50° (die maximale Erwärmung bei Entladung von Akkumulatoren) bezogene Formbeständigkeit. Das Verfahren wird so durchgeführt, daß man aus der betreffenden Sendung einen Kasten auswählt und durch diesen dauernd 50° warmes Wasser zirkulieren läßt. Den Kasten umgibt ein um 10—15 mm breiterer Rahmen. Nach 3—4 Stunden mißt man die erfolgte Ausbauchung ab, d. h. die Verringerung der Entfernung der Kastenwandung vom Rahmen an der engsten Stelle.

Technologisches[67]): Zum Verständnis des technischen Verhaltens ist eine kurze Besprechung der Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks notwendig. Der Kautschuk wird aus dem Milchsaft tropischer Pflanzen gewonnen, die den Familien der Euphorbiaceen, Urticaceen und Apocynaceen angehören. Für die Gewinnung des Kautschukmilchsaftes werden in die Rinde der Bäume Einschnitte gemacht und der Milchsaft in kleinen Gefäßen, die man unter die Ausflußöffnung des Latex anbringt oder in Mulden, die man am Fuße des Baumes anlegt, gesammelt.

Aus dem Kautschukmilchsaft kann nun der Kautschuk auf verschiedene Weise gewonnen werden. Nach Kausch und Frank kommen folgende Verfahren in Anwendung. Ausschleudern des Milchsaftes in Zentrifugen, Anwendung natürlicher (Sonnen-) oder künstlicher Wärme (Räucherung), Zusatz von kaltem oder warmem Wasser, Zusatz von Salzlösungen (Alaun, Magnesiumsulfat, Meerwasser), Zusatz von anorganischen oder organischen Säuren (Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Ameisen-, Essig-, Oxal-, Wein-, Zitronensäure), Zusatz von Pflanzensäften und die Elektrolyse des Milchsaftes.

Das abgeschiedene Produkt, welches noch viel Feuchtigkeit enthält, wird getrocknet und in gut gelüfteten und vor Licht geschützten Räumen gelagert.

Von dem Kautschuk, der aus wildwachsenden Pflanzen gewonnen und als Wildkautschuk bezeichnet wird, unterscheidet sich der Plantagenkautschuk, der auf Ceylon und den Inseln des malayischen Archipels von angepflanzten Kautschukbäumen gewonnen wird, durch größere Reinheit und Gleichmäßigkeit.

Der in Amerika von Parthenium argentatum stammende Guayule-Kautschuk wird aus getrockneten Pflanzenteilen gewonnen. Dieser Kautschuk hat vor anderen Kautschuksorten stark abweichende Eigenschaften und bedarf deshalb einer besonderen Verarbeitung.

Für die Verarbeitung muß der Rohkautschuk, der von der Gewinnung her Schmutz, Sand und Rindenteile enthält,

zunächst auf Waschwalzen gewaschen werden.

Bei den Plantagenkautschuken, die in reiner Form in den Handel kommen, ist diese Vorbehandlung nicht notwendig.

Der gereinigte und getrocknete Kautschuk wird dann auf Mischwalzwerken plastiziert, mit Füllstoffen und bei heiß zu vulkanisierenden Gegenstanden mit Schwefel gemischt.

Die Kautschukmischung wird darauf in die gewunschte Form gebracht und vulkanisiert (s. auch chemisches Verhalten)

Gummierte Stoffe und Patentgummiwaren werden unter Verwendung von Kautschuklösungen hergestellt.

Für die Endbehandlung werden die Weichkautschukwaren vielfach noch mit einem Lack uberzogen Hartgummigegenstände werden poliert.

Bei langerem Aufbewahren von fertigen Kautschukgegenständen bilden sich leicht an der Oberfläche kleine Mengen Schwefelsäure, wodurch die Haltbarkeit ungunstig beeinflußt wird.

Weichkautschuk leidet oft auch unter Nachvulkanisation und Oxydation. Durch Nachvulkanisation wird die Oberfläche rissig, durch Oxydation werden die Gummiwaren klebrig und allmählich bildet sich eine lackartige Kruste, die bei fortschreitender Oxydation nach und nach dicker wird. Es empfiehlt sich deshalb nach Hinrichsen die heißvulkanisierten Weichgummiwaren moglichst kuhl, dunkel und feucht, am besten unter Wasser aufzubewahren.

Für die Erhaltung von kalt vulkanisierten Kautschukwaren, die nicht unter Wasser aufbewahrt werden durfen, sind fur die Lagerung, nach Möglichkeit dunkle, kuhle, gut gelüftete Räume zu benutzen. Das Waschen von Kautschukwaren mit Laugen und Ammoniak hat auf die Haltbarkeit des Weichgummis keinen großen Einfluß.

Weit häufiger als durch Alterungserscheinungen leiden die Gegenstände aus Weichgummi im Gebrauch unter mechanischer Abnutzung, Beanspruchung durch Druck und Zug. Derartig beschädigte Gummiwaren, wie Auto- und Fahrraddecken, Schläuche usw., können vielfach noch repariert werden. Die Arbeiten erfordern aber viel Geschick und genaue Kenntnis des Materials.

Verwendbarkeit[68]: Die Verwendung des Kautschuks ist äußerst mannigfach.

Große Mengen Kautschuk werden für die Herstellung von Fahrzeugbereifung, zu Gummischuhen und Absätzen, zu technischen Artikeln wie Platten, Puffer, Pumpenklappen, Dichtungsmaterial, Schläuche und als Isolierungsmaterial gebraucht. Ferner wird viel Kautschuk zur Fabrikation von gummierten Stoffen, Patentgummi, nahtlosen Gummiwaren und Hartgummigegenständen verwendet

Unter der Bezeichnung Kautschukersatzstoffe kommen vielfach leimartige Substanzen, die durch Formalin gehartet sind, in den Handel.

Kautschukregenerate sind Kautschukmassen, die aus Kautschukabfällen (z. B. Stanzabfälle) und aus Kautschukgegenständen, die durch Abnutzung oder Formänderung unbrauchbar geworden sind, auf chemischem oder mechanischem Wege zuruckgewonnen werden.

Ölsurrogate, auch Faktis genannt, sind Öle, die durch Behandlung mit Schwefel und Schwefelverbindungen auf warmem oder kaltem Wege hergestellt werden.

Warenkunde[69]: Im Kautschukhandel unterscheidet man hauptsächlich zwischen Wildkautschuk und Plantagenkautschuk.

Als Handelsbezeichnung dienen vielfach die Länder, aus denen der Kautschuk stammt, die Provinz, der Ausfuhrhafen, die Pflanzen von denen der Kautschuk gewonnen wird, und dieser Bezeichnung werden noch Beiworte (biscuits, sheets, strips, negroheads, slabs, lumps usw.) hinzugefügt, die auf die Qualität, Form und Farbe Beziehung haben Die vielen Kautschuksorten, die im Handel vorkommen, sind in der Zusammenstellung von Henriques enthalten, s. Literatur.

Im Großhandel wird meist nach Muster und englischem Gewicht gekauft. — Das *Haupthandelszentrum* für Kautschuk ist London, wo die großen Auktionen stattfinden. Außer in London wird Kautschuk in Liverpool, Antwerpen und Hamburg gehandelt.

Die deutschen Kautschukfabriken kaufen entweder auf den Kautschukauktionen oder beziehen den Kautschuk durch die Importfirmen.

Volkswirtschaftliches und Wirtschaftsgeographisches: Die Kautschuk liefernden Pflanzen gedeihen hauptsächlich auf den wenige Grade nordlich und südlich vom Äquator liegenden Erdteilen. Die in unseren Gegenden vorkommenden Kautschuk liefernden Pflanzen enthalten nur eine geringe Menge Kautschuk und eignen sich deshalb nicht zur Kautschukgewinnung.

Hauptausfuhrhäfen für Rohkautschuk aus Sudamerika sind: Para, Manaos, Iquitos, Ceara, Carthagena, Guayaquil, Rio de Janeiro; für asiatische Sorten: Kalkutta, Rangoon, Penang, Singapore; für afrikanisches Produkt: Beira, Benguela, Akkra, Gabun, Mozambique, Tamatave,

Bissao; für australischen Kautschuk: Portoila.

Die Weltproduktion an Kautschuk und den Verbrauch veranschaulicht nebenstehendes Diagramm (Abb. 4).

Der Kautschukverbrauch verteilt sich in der Hauptsache auf die Vereinigten Staaten von Amerika, England, Deutschland, Rußland und Frankreich.

Die Kautschukpreise schwanken sehr. Angaben über das Preisverhältnis der verschiedenen Kautschuksorten sind in den Kautschuktabellen von Henriques enthalten. Das Diagramm (Abb. 5) gibt einen Überblick über die Preise von Wild- und Plantagenkautschuk.

Kurze Zusammenfassung der technischen Vorzüge und Mängel des Werkstoffes: Die technische Bedeutung des Kautschuks beruht auf seinen physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Elastizität und der Fähigkeit, dem elektrischen Strom großen Widerstand zu bieten, sowie auf der Tatsache, daß diese Eigenschaften durch Verbindung des Kautschuks mit Schwefel (Vulkanisation) in sehr weitgehendem Maße abgestuft werden können.

Zu den Nachteilen des Kautschuks gehören die Veränderung beim Erwärmen, das Nachlassen der Elastizität bei wiederholter starker Beanspruchung und das allmähliche Verderben von Kautschukwaren durch Einwirkung von Luft und Licht.

G. H. Hillen.

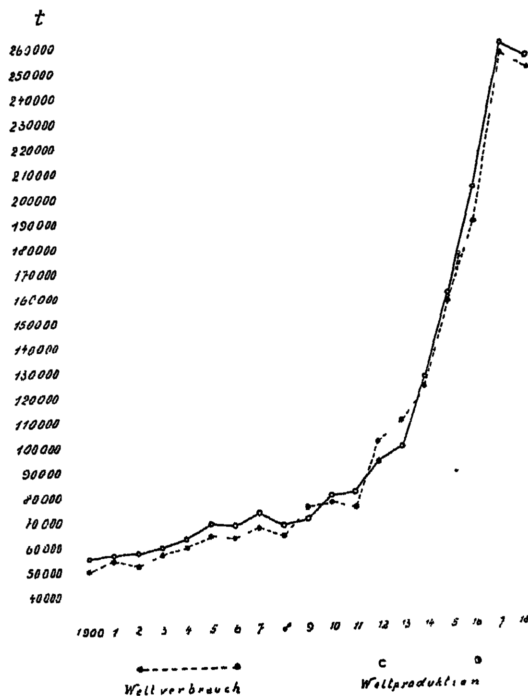


Abb. 4. Weltproduktion und Weltverbrauch von Kautschuk.

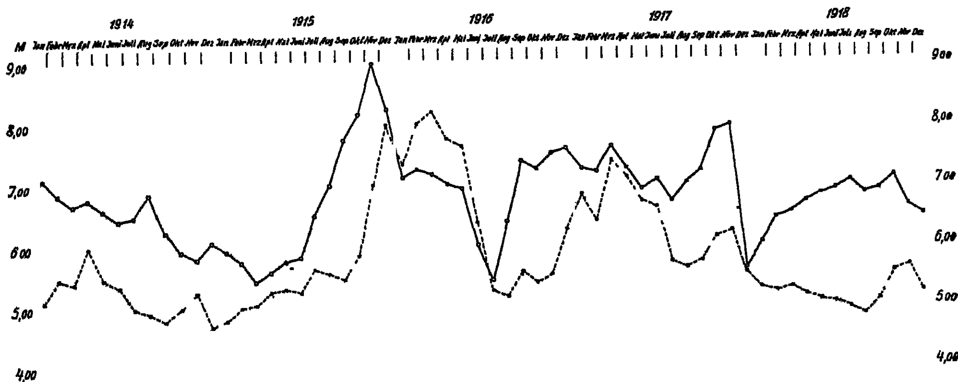


Abb. 5. Preisbewegung von Wild- und Plantagenkautschuk.

Die Kautschuksorten. Der Kautschuk wird im Handel nach der Herkunft und äußeren Form benannt.

1. Brasilianischer Kautschuk.

a. Para-Kautschuk, in den Staaten Amazonas und Grão-Para im Tale des Amazonenstromes und seiner Nebenflüsse von der Hevea brasiliensis gewonnen, wichtigste Handelssorte.

aa. Para fina, aus frischer Milch geräuchert, auf den Querschnitt gleichmäßig;

bb. Para entrefina, aus Milch, die nicht sogleich nach dem Einsammeln geräuchert wurde, mit schwammigen Stellen;

cc. Sernamby, aus Abfällen beim Gerinnen und Rosten in den Gefäßen, zu großen Klumpen (Negerköpfen) zusam-

mengepreßt, die an der Luft dunkelbraun werden.

b) Maniçoba-Kautschuk, von Manihot Glaziowii, meist ungeräuchert (scraps) aus dem Staate Bahia und dem Hinterlande von Ceará und Maranhão.

c) Mangabeira-Kautschuk, von Hancornia speciosa, häufig flache Platten (sheets), aus den Staaten Bahia, Pernambuco, Piauhy und Matto Grosso.

2. Kautschuk von Chile, Peru, Bolivia und Ecuador

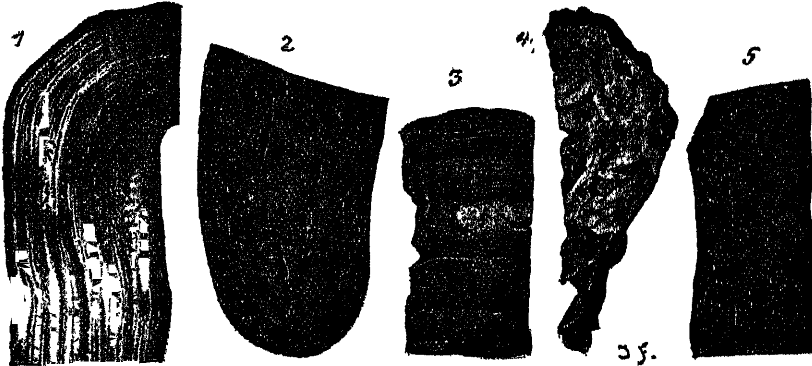


Abb. 6. Kautschuksorten.

1 Para fine, hard-cure, 2 Para fine soft-cure, 3 Para enterfine, soft-cure, 4. Negroheads Scraps, 5. Mollendo Sheets Paraguay.

Aus Sachsse-Stecher, Warenkunde 2. Teil, Leipzig 1914

3. Kautschuk von Mexiko, Nicaragua, Guatemala und Westindien.

4. Kautschuk von Afrika (Kongo, Goldküste, Sierra Leone, Gambia, Nigergebiet, Guinea, Madagaskar, Senegambien, Angola, Mozambique, Kamerun), von verschiedenen Stammpflanzen, namentliche Lianen.

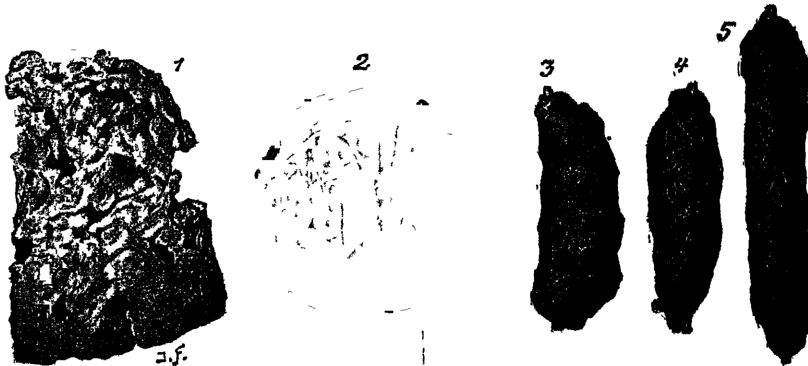


Abb. 7. Kautschuksorten.

1. Java prima Schwamm, 2. Mozambique Bälle, 3 4. 5. Mozambique Spulen.

Aus Sachsse-Stecher, Warenkunde, 2. Teil, Leipzig 1914.

5. Kautschuk von Ostindien und den Sundainseln, zum Teil vom Gummibaum Ficus elastica, gewonnen.



Abb 8. 1. Kongo-Kautschuk, aus der Milch durch sauren Pflanzensaft in Tonflaschen zum Gerinnen gebracht, die hierauf zertrummert werden 2. Handgummi von Ubangi, aus zusammengefügten Spindeln bestehend

Nach der Form unterscheidet man: Brote, runde und halbrunde, 10—50 kg schwer beim Parakautschuk,

Streifen (strips); dunne Stücke (sheets) regellos zusammengefügte Klumpchen erstarrten Kautschuks (scraps);

zusammengeknetete Balle (niggers);

Garnbälle (twists); kleine Bälle (marbles), Spindeln (sausage).

R. Sachsse.

Literatur:

Die Literatur über die Gewinnung, Synthese, Vulkanisation und Analyse des Kautschuks ist sehr umfangreich. Im folgenden sind deshalb nur einige wichtige Arbeiten erwähnt, die zum Verständnis des Gesagten notwendig sind. Im übrigen muß auf die in den aufgeführten Werken angegebenen Literaturstellen und auf die Jahresberichte des Verfassers in der Zeitschrift für angewandte Chemie verwiesen werden.

Über die Eigenschaften des Kautschuks ist noch sehr wenig bekannt und mußten die kurzen Angaben darüber oft wörtlich übernommen werden.

Allgemeines:

K. Gottlob, Technologie der Kautschukwaren, Braunschweig 1905.

R. Marzahn, Materialienkunde für den Kautschukchemiker, Dresden 1906.

F. W Hinrichsen und K. Memmler, Der Kautschuk und seine Prufung, Leipzig 1910.

P. Alexander, Kautschuk, Muspratts Chemie 1917, S. 632—668.

F Frank und E. Marckwald, Herkommen und Chemie des Kautschuks, Dresden 1904.

Fr. Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata, Leipzig 1899.

K. Gottlob, Jahrbuch der Kautschuk-Industrie, Literarische Beilage zum Gummi-Kalender, Berlin 1914.

R. Hoffer, Kautschuk und Guttapercha, Wien 1892.

Zieser, Beiträge zur Kenntnis des Kautschuks und der Guttapercha, Dissertation, Bern 1907.

H. C. Pearson, Crude Rubber and Compounding Ingredients, London 1899.

C. O. Weber, The Chemistry of India Rubber, London 1902.

A. Slingervoet-Ramondt, Geschichte der Kautschukforschung, 1907 und die in der Union Deutsche Verlagsgesellschaft er-

schienenen Monographien zur Kautschuktechnik.

Besondere Hinweise:

1. K W Wolff-Czapek, Der Kautschuk, Berlin 1912, S. 7.
2. Tschirch, Harze und Harzbehälter, 1906, S. 989.
3. N. H. Cohen, Dissertation, Utrecht 1906 G. H. Hillen, Z. angew. Ch. **29**, 242, (1916) Z angew. Ch. **27**, 489 (1914); **28**, 350 (1915); **29**, 242 (1916). Jacobson, Gummi-Ztg. **30**, 5—6, 28—30, 53—56 (1916).
4. G H. Hillen, Über Kautschuk und Guttapercha, Bern 1912
5. Spence, Journ. of the Liverpool Univers. Institute of Commerce, Research in the Tropics, **13** (1907) Spence, Lectures on India Rubber 198, London 1909 India Rubber World **39**, 201 (1909) Beadle u Stevens, Koll. Z **11**, 61 (1912). W Schmitz, Gummiztg **27**, 1085, 1131 (1913); Z angew Ch **27**, 551 (1915).
6. Ber. chem. Ges **38**, 1198 (1905).
7. Liebigs Ann d Chem 406, 137ff, 197 (1912), Z. angew. Ch. **29**, 243 (1916). R Ditmar, Die Synthese des Kautschuks, Leipzig 1912.
8. Ber chem Ges **42**, 4329 (1909)
9. R Ditmar, Der pyrogene Zerfall des Kautschuks, Graz. K Gottlob, Technologie der Kautschukwaren 10—11 (1915).
10. Ber chem Ges. **35**, 2158 (1902).
11. Kolloidchem. Beihefte **4**, 23 (1913). K. Gottlob, Technologie des Kautschuks 1—2 (1915)
12. P. Alexander, Muspratts Chemie 639 (1917).
13. Marzahn, Materialienkunde f. Kautschukchemiker 209 (1906)
14. Hinrichsen u Memmler, Der Kautschuk und seine Prufung 42 (1910).
15. Tyndall, Die Wärme, Deutsche Ausgabe S. 115.
16. Z. angew Ch **29**, 243 (1916); Gummiztg **30**, 315 (1917).
17. Ditmar, Gummiztg. **21**, 670 (1907) Villiani, Jahrb d. Chem. **21**, 187.
18. Hinrichsen u. Memmler, Der Kautschuk und seine Prufung 79 (1910)
19. Scarle, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**, 190 (1907), Zentrbl. **1907 II**, 1069.
20. Gottlob, Technologie d. Kautschukw **2**, (1915)
21. Alexander, Muspratts Chem. 639 (1917)
22. Hinrichsen u. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung 219 (1910).
23. Graham, Poggend Ann. **129**, 548 (1866). Payen, Comt Rend. **72**, 148 (1871). Aronstein, Sirks, Jahresber. d. Fortschr. d. Ch. **54**, (1866). Wrobleswki, Jahresber. d. Fortschr. d. Ch **72** (1879). Hufner, Jahresber. d. Fortschr. d. Ch. **168**, (1888) Grumach, Physikal. Zeitschr. **6**, 795 (1905). Ditmar, Vortrag in London, Spence Lextures on India Rubber, London 1908; Gummiztg. **30**, 708—709, 728—731 (1916).
24. Marzahn, Materialienk. f. d. Kautschukchemie **209**, (1910).
25. Swans, Dinglers Polytechn Journ. **199**, 511 (1871).
26. Hinrichsen u. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung **80** (1910).
27. Heinzerling u. Pahl, Verein z Beförderung d. Gewerbefleißes, Heft 1, 1892, Heft 8, 9, 10, 1892
28. Harries u. Gottlob, Dissertation, Kiel 1908.
29. Compt. rend. **34**, 2 (1852)
29. Jorrissen, Gummiztg **29**, 1296 (1915). C. O. Weber, Grundzuge der Theorie d. Kautschukvulkanisation, Dresden. Ditmar, Gummiztg **29**, 938 (1915). Gottlob, Gummiztg. **30**, 303—308, 326—337 (1916).
30. Harries, Ber chem. Ges. **49**, 1391 (1896); 1916 Hinrichsen, Mitt Mat. Pruf **33**, 407—445 (1916) Z. angew Ch. **29**, 244 (1916).
31. Ostromysslenski, J. Russ. Phys. Ch. Ges. **47**, 1433—1471 (1904); 892—898 (1904)
32. Hinrichsen u Memmler, Der Kautschuk und seine Prufung **50** (1910)
33. Gummiztg. **19**, 578, 608 (1905).
34. Gummiztg. **27**, 1843 (1913).
35. Harries, Gummiztg. **24**, 851 (1910).
36. Post, Chemisch-techn. Analyse II 871 bis 907 (1909) Lunge u. Berl, III, 833—895 (1911), (Frank u. Marckwald). Tabellen zur Berechnung d. technischen Wertes von Rohkautschuk, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin. Dubosc, J Soc. Chem Ind. **35**, 1027 (1916). Gottlob, Gummikalender 1914, Berlin. Caspari, India Rubber Laboratory practise, London 1914 Z. angew. Ch. **29**, 244 (1916); 255 (1916).
37. Gummiztg. **17**, 874 (1903).
38. Frank, Lunge-Bockmann III, 320.
39. Fendler, Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. **14**, 208 (1914).
40. Spence, Chem. Zentrbl. **1908 I**, 744—745 (1908).
41. Harries, Ber. d. chem. Ges. **38**, 87 (1905)
42. Alexander, Z. angew. Ch. **18**, 164 (1905); **20**, 1355 (1907); Gummiztg. **21**, 727 (1900).
43. Budde, Pharm. Z. **50**, 432 (1905).
44. Axelrod, Gummiztg. **19**, 1053 (1905); **20**, 105 (1905).
45. Schidrowitz u. Goldborough, J. Soc. Chem. Ind. **28**, 3 (1909); Koll. Z. **4**, 226 (1909).
46. Fol. Koll. Z. **12**, 131—147 (1913).
47. Frank, Gummiztg. **25**, 990 (1911).
48. Lunge-Berl, III, 846—854 (1911).
49. Gummikalender 1914, Verlag Deutsche Union, Berlin.
50. Alexander, Muspratts Chem. 664—666 (1917).
51. Gottlob, Technologie d. Kautschukw. 127 (1915).
52. Alexander, Gummiztg. **21**, 727 (1907).
53. Hillen, Gummiztg. **30**, 670—71 (1916).
54. Frank u. Marckwald, Gummiztg. **22**, 134 (1908).
55. Schmitz, Bestimmung des Goldschwefels, Gummiztg. **33** (1918).
56. Gummiztg. **18**, 730 (1904).

57. Alexander, Muspratts Chem. 666 (1917). Frank u. Marckwald, Gummiztg **17**, 72 (1903). Hinrichsen, Chem. Ztg. **33**, 735 (1909).
58. Z. angew. Ch. **20**, 1355 (1907).
59. Alexander, Muspratts Chem. 667 (1917)
60. Gummiztg. **12**, 97 (1898)
61. Benz u. Frank, Kautschuk isol. Leitg. Union, Berlin. Wachter, Gummiztg **30**, 532 (1916).
62. Lunge u. Berl, III 888—895 (1911)
63. Alexander, Muspratts Chem 667 (1917).
64. Derselbe, Muspratts Chem. 668 (1917).
65. Gottlob, Technologie d. Kautschukw. 140—142 (1915).
66 Derselbe, Technologie der Kautschukw 143 (1915). Chevenau u Heim, India Rubber World **51**, 141, 197 (1915), Gummiztg. **30**, 708—709, 728—731 (1916)
67. Hubener, Koll. Z **16**, 5—13 (1916). Smith, Gummiztg. **29**, 756 (1915) Derry, India Rubber J v. 15. 11. 1915. The Preparation of Plantation Rubber, London 1913. P. Alexander u. K Bing, Über die Gewinnung von Kautschuk aus getrockneten Kautschukpflanzen, Tropenpflanzen **2**, 58 (1908). P Alexander, Über Bestandteile von Parthenium argentatum gray, Ber chem. Ges. **13**, 2320 (1911). Hillen, Jahresbericht Z. angew Ch **29**, 242 (1916). Ditmar, Synthese des Kautschuks, Dresden-Leipzig 1912. Ott, Aus der Chemie des Kautschuks, Prometheus **35**, 545—548, 567—570 (1917) Ostromysslensky, Kautschuk u. seine Analogen 1911—13; Z. angew Ch. **31**, 242 bis 243 (1918) Gummiztg. **33**, 508—509, 534—536 (1919). Taubert u. Frank, Maschinen fur die Fabrikation von Gummiwaren, Union, Verlag, Berlin 1913. A. Heil u W. Esch, Handbuch der Gummiwarenfabrikation, Dresden 1906 Heinzerling, Die Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaren, Braunschweig 1883 Regeler u. Frank, Die Fabrikation des Bereifungsmaterials, Union, Verlag, Berlin 1913. C. Bauer, Das elektrische Kabel, Berlin. M Wachter, Die Fabrikation der Gummidrähte u Kabel, Berlin 1911. Benz u. Frank, Hartgummi u. Hartgummiersatz, Union, Verlag, Berlin 1913. Fr. Marzahn, Anleitung zur Gewichtsberechnung technischer Gummiwaren, Union, Verlag, Berlin 1913. Gewichtsberechnung für flache Dichtungsringes, Union Verlag, Berlin 1913
68. J. Bersch, Zellulose, Zelluloseprodukte und Kautschukprodukte, Wien-Leipzig 1904. Alexander u. Posnansky, Faktis, Berlin 1918. P. Alexander, Regenerierter Kautschuk, Gummiztg 27, Nr. 25/26 1913. Derselbe, Theorie und Praxis der Regeneration des Kautschuks, Chem. Ztg. 88, 1910. G H Hillen, Jahresber Z. angew. Ch. **51**, 253, 255 (1916) Wachter, Gummiztg **30**, 373 (1916). Harries, Ber. chem. Ges. **49**, 1200, 1390 (1916). Le Blanc, Z. angew. Ch. **31**, 243 (1918).
69. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen, Dresden 1899, neubearbeitet von Soskin, Gummikalender 1908. Tropenpflanzer **19**, 629 (1916) Tabellen zur Berechnung des technischen Wertes von Rohkautschuk, Berlin. Adreßbuch der Gummi, Guttapercha und Asbestindustrie, Berlin A. Gravell, Zollhandbuch fur die Gummibranche, Berlin. Funfsprachiges Worterbuch fur den Gummiwarenhandel, Dresden.
70 C O. Weber, Reise nach einer Kautschuk-Plantage in Columbien, Dresden. Bilder aus dem Kautschuklande, Berlin Waren und Rohstoffe der Gummibranche als Objekte des deutschen Außenhandels, Berlin. Tabellen zur Berechnung der Volumenpreise. Scheermesser, Pharm. Ztg. **60**, 591/2 (1915), **60**, 625/6 (1915). Gummiztg. **30**, 380, 743 (1916) Tropenpfl. **19**, 587—604 (1916) Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen, Dresden 1899.

G. H. Hillen.

Kautschukharze s Kautschuk
Kautschukkitte s Kitte 9, 11.
Kaynalit s. Steine V, L
Keenes Zement s. Steine III, 8, G, V, A, 2.
Keimsche Mineralfarben s. Steine V, M.
Keramische Waren s. Tonwaren, Porzellan.
Keramyl s. Siliziumfluorwasserstoff.
Keratin s. Eiweiß 5, Horn.
Kernöl s. Fette II, B, 9
Kernseife s. Seife.
Kerol s Desinfektionsmittel 102
Kerosin s. Fette I, 3.
Kersantit s. Steine II, J, 10
Kerstens Edelzement s. Steine V, A, 6.
Kesslers Fluate s. Steine V, K.
Kesslerwand s. Steine V, C.
Kiefer s Holz VII, 3
Kienöl s. Harze C
Kienruß s. Farbstoffe I, 81.
Kies s. Steine II, J, 33
Kiesel- s. Silizium-
Kieselgur s Steine II, J, 5
Kieselgurdynamit s. Sprengstoffe V, 6.
Kieselsaure s. Siliziumoxyd; Steine I, 4; II, B, 5
Kieselschiefer s Steine II, J, 4.
Kieselzinkerz s. Steine I, 26.
Kino s. Gerbstoffe 40.
Kipse s. Haute u. Felle.
Kirolit s. Steine V, M.
Kirschgummi s. Kitte 5.

Kitte und Klebstoffe.

Engl.: putty, cement, mastic; frz.: ciment, lut, mastic.

Eine gegenseitige Abgrenzung der Begriffe Kitte und Klebstoffe laßt sich schwer durchfuhren; ein wesentlicher Unterschied besteht kaum, weder in der Anwendung, noch in vielen Fällen in der Zusammensetzung. Klebstoffe zeichnen sich vor

Kitten hauptsächlich durch eine geringere Viskosität aus. Sie stellen entweder Lösungen oder Emulsionen dar, die verstreichbar sein müssen, da die Klebstoffe in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle durch Streichen aufgetragen werden, während Kitte in jeder beliebigen Art verwendet werden können.

Die Einteilung der Kitte und Klebstoffe kann von verschiedenen Gesichtspunkten aus vorgenommen werden. Einmal nach ihrem hauptsächlichen Verwendungszweck und dann nach den charakteristischen Bestandteilen. Die letzte Einteilungsart soll hier gewählt werden.

1. **Stärke**. Stärkekleister, engl. starch paste, frz. colle d'amidon. Die ausgedehnte Anwendung der Stärke als Material für Klebstoffe und Kitte beruht auf ihrer Verkleisterungsfähigkeit, d. h. auf ihrer Fähigkeit, sich mit Wasser zu kolloiden zähen bis zähflüssigen Massen zu verbinden. Die Verkleisterung kann auf verschiedenem Wege erfolgen. Erstens durch Erhitzen mit Wasser und zweitens durch Einwirkung von Chemikalien, insbesondere Laugen. Die Stärkekleister des Handels werden oft als „Kaltleime" bezeichnet. Diese Bezeichnung, gewählt wegen der Brauchbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Gegensatz zu den Lösungen von tierischem Leim, ist heutzutage nicht mehr so bezeichnend wie früher, da man jetzt auch haltbare, kaltstreichbare Lösungen aus tierischem Leim herstellen kann (s. u.).

Verkleisterung durch Kochen. Die verschiedenen Stärkesorten zeigen eine sehr verschiedene Verkleisterungsfähigkeit. Während eine Aufschwemmung von Kartoffelstärke in Wasser bei 62—64° fast augenblicklich einen Kleister bildet, verläuft die Kleisterbildung z. B. beim Gerstenmehl allmählich[1]: bei etwa 60° beginnt die Verkleisterung, wird aber erst bei etwa 85° vollständig, so daß erst bei dieser Temperatur ein gleich steifer Kleister erhalten wird, wie bei Kartoffelstärke unter sonst gleichen Verhältnissen schon bei etwa 65°. Ein Bild von dem Verlauf der Verkleisterung gibt nebenstehende Tabelle[2]).

Stärkeart	deutliche Quellung	Anfang der Verkleisterung	Vollendung der Verkleisterung
Roggen	45	50	55
Mais	50	55	62,5
Roßkastanie	52,5	56,25	58,75
Gerste	37,5	57,5	62,5
Kastanie	52,5	58,75	62,5
Kartoffel	46,25	58,75	62,5
Arrowroot	50,0	58,75	61,25
Tapioka	—	62,5	69,75
Weizen	50,0	65,0	67,5
Maranka	66,25	66,25	70,0
Sago	55,0	68,75	71,25
Buchweizen	55,0	68,75	71,25
Eichel	57,5	77,5	87,5
Reis	53,75	58,75	61,25

Während die Angaben bei Beginn der Quellung als annähernd richtig angesehen werden können, sind die für das Ende der Quellung nicht einwandfrei.

Verkleisterung mit Laugen. Die Verkleisterung der Stärke kann statt durch hohes Erhitzen auch durch Erwärmen mit Chemikalien durchgeführt werden.

Verkleisternd wirken sowohl sauer reagierende Metallsalze, beispielsweise Alaun, wie vor allem alkalisch reagierende Verbindungen, wie Borax, alkalisch reagierende Phosphate und vor allem Natron- oder Kalilauge. Die Verkleisterung mit sauren Salzen bedarf fast ebenso hoher Temperatur, wie die mit Wasser, die mit alkalisch reagierenden Stoffen ist dagegen bei einer etwas niedrigeren Temperatur durchführbar. Am stärksten verkleisternd wirken Laugen. Ein mit Lauge hergestellter Kleister zeigt, wenn die Lösung nicht zu lange erhitzt ist, eine höhere Bindekraft, als ein lediglich durch Erhitzen mit Wasser gewonnener. Die Verwendbarkeit solcher Kleister ist aber durch die stark alkalische Reaktion außerordentlich beschränkt. Im allgemeinen werden daher durch Alkalisieren hergestellte Stärkekleister neutralisiert und zwar mittels Salpetersäure oder auch Salzsäure. Schwefelsäure eignet sich weniger gut, weil das schwer lösliche Natriumsulfat durch Erstarren den Kleister leicht körnig macht. Salpetersäure eignet sich im allgemeinen am besten, weil ein minimaler Überschuß an Salpetersäure die Stärke nicht so rasch und intensiv abbaut, wie Salz- oder Schwefelsäure. Durch den Abbau der Stärke zu Dextrin und Zucker würde aber die Konsistenz und die Klebkraft erheblich leiden. Die Neutralisierung der alkalischen Stärkekleister ist stets mit einer Verringerung der Klebekraft verknüpft.

Haltbarkeit. Die Haltbarkeit der Kleister richtet sich nach ihrer Zusammensetzung. Ausschließlich mit Wasser hergestellte Kleister sind nur sehr kurze Zeit haltbar, da sie leicht schimmeln und in Gärung übergehen. Sie bedürfen daher einer Haltbarmachung. Handelsübliche Stärkekleister werden entweder mit Karbolsäure oder anderen organischen Desinfektionsmitteln dauerhafter gemacht (Zusatz etwa 1½ bis 1%). Weniger wirksam, bzw. nur in größeren Mengen sicher konservierend wirken Borax und Borsäure. Der Anwen-

dung von Quecksilbersalzen bzw. dem vorzüglich konservierenden Quecksilberzyanid sind durch die hohe Giftigkeit dieser Verbindungen enge Grenzen gesetzt. Fluoride sind brauchbar.

Eignung der Stärke zur Kleisterbildung: In roher Weise kann man die Eignung der Stärke zur Kleisterbildung durch das Bindungsvermögen von Wasser beurteilen

a) Die Stärke wird in einer Porzellanschale mit Wasser zu Milch verrührt unter Umrühren auf direkter Flamme gekocht. 4 g auf 50 ccm Wasser müssen einen normalen Kleister geben, der nicht aus dem Schälchen ausfließt

b) 10 g Stärke mit kaltem Wasser anrühren, dann steigende Mengen heißes

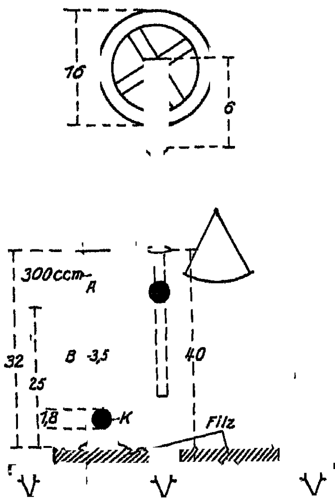


Abb 1. Zugviskosimeter von Cappenberg.

Wasser zugeben: gute Stärke soll das Achtfache an Wasser binden.

Ein genaueres Verfahren, das gleichzeitig ein gewisses Urteil über die Klebkraft der Stärkekleister erlaubt, sei seiner allgemeinen Verwendbarkeit wegen hier ausführlicher beschrieben; dies ist die Viskositätsbestimmung von Kleistern mittels des Zugviskosimeters von Cappenberg[3]), dessen sehr einfache Konstruktion durch die Abbildung 1 ohne weiteres verständlich ist. Von den zu prüfenden Kleistern wird bis zur Marke 300 in den Zylinder A gefüllt, den gefüllten Glaszylinder stellt man in den Blechzylinder B, der zum Konstanthalten der Temperatur mit entsprechendem warmen oder heißem Wasser gefüllt ist. Beide schiebt man genau unter die emporgezogene Senkkugel (R), senkt diese in den Kleister herab, zieht sie einige Male darin auf und nieder und läßt sie schließlich auf den Boden sinken.

Ausführung der Untersuchung. Nun belastet man die Wagschale mit der stärksten der für die betr Kleisterkonzentration in Betracht kommenden Bruttobelastung, z. B. 48 g, merkt sich auf dem Sekundenblatte der stets bereitliegenden Taschenuhr einen Zeigerstand, zieht die die Wagschale bei straffem Faden unterstützende Hand rasch nach unten fort, beobachtet mit der Uhr in der Hand das Emporsteigen der Kugel im Kleister bis zum Auftauchen der Öse an der Oberfläche und notiert sofort die für die betr Belastung gebrauchte Sekundenzahl unter ersterer auf dem Schema Die Senkkugel läßt man sogleich durch Abhaken oder Anheben der Wagschale wieder in den Kleister sinken und prüft dann in der angegebenen Weise die Sekundenzahl für die nächste Belastung, z. B. 46 g usw. bis zur Belastung 10 g oder so lange, bis die Senkkugel über 50 Sekunden braucht, um aus dem Kleister emporzusteigen, die Zahlen über 50 Sekunden haben wegen der dann sehr starken Divergenz der Skalen und der Abkühlungsmöglichkeiten des Kleisters nur untergeordnete Bedeutung.

Zur Berechnung der Nettobelastungen wird die Senkkugel in destilliertem Wasser austariert Folgende Tabelle gibt ein gutes Bild von dem charakteristischen Verhalten verschiedener Stärkearten bei der Verkleisterung

(Tabelle s. S. 352)

Es zeigt sich, daß z B. ein 5 %iger Kartoffelstärkekleister annähernd mit dem Verhalten eines 9 %igen Weizenstärkekleisters übereinstimmt und mit einem 6 %igen Marantastärkekleister, so daß die Ausgiebigkeit, bzw Dickkraft des Kartoffelstärkekleisters in entsprechendem Verhältnis höher ist, als die eines Maranta- oder noch mehr eines Weizenstärkekleisters. Wenn auch die Klebkraft nicht unbedingt mit der Viskosität parallel geht, so steht sie doch mit ihr in einem inneren Zusammenhang, so daß man den ausgiebigeren Kleister auch als stärker klebend annehmen kann (s. a. „Prüfung").

Den sehr wesentlichen Einfluß der Trocknung der Stärke auf die Klebkraft stellten Brown und Heron fest[4]): Stärke, die erst im Vakuum, dann 24 Stunden bei 100° getrocknet war, ergab einen Stärkekleister von 2,3 facher Klebekraft, wie ein unter gleichen Bedingungen hergestellter aus ungetrockneter Stärke Noch höher (auf das etwa 3,3 fache) stieg die Klebkraft, wenn erst im Vakuum und dann bei 30° weiter getrocknet wurde

Stärkeart und Sorte	Starke	Kochzeit nach Verkleisterung	Bruttobelastungen in g									
			48	46	44	42	40	38	36	34	32	30
			Nettobelastungen (—8 g)									
	%	min	40	38	36	34	32	30	28	26	24	22
Weizenstärke I	12	15	5	6	7	8	10	13	15	23	30	13
,,	11,5	15	4	4	5	5	6	9	13	6	20	28
,,	11	15	2	2	3	3	4	4	5	6	8	10
,,	10,5	15	1	1	2	2	3	3	3	4	5	6
,,	10	15	.		1	1	2	2	3	3	4	5
,,	9,5	15					1	1	2	2	2	3
,,	9	15					.	1	1	2	2	2
,,	8,5	15					.			1	1	2
,,	8	5	.							.	.	1
Kartoffelstärke I	7	10	4	4	5	6	7	8	9	13	16	20
,,	6	0	2	2	2	2	3	3	4	5	6	7
,,	5	10	.	.		.	1	1	1	2	2	2
Marantastarke I	6	10	.		.		1	1	1	2	2	2
Tapiokastärke I	10	10	3	4	4	5	5	6	9	12	19	29
Maisstärke I	0	10	3	4	4	6	8	10	13	18	27	35
Reisstarke I	10	10	5	5	6	7	8	10	13	16	27	32

Stärkeart und Sorte	Starke	Kochzeit nach Verkleisterung	Bruttobelastungen in g									
			28	26	24	22	20	18	16	14	12	10
			Nettobelastungen (—8 g)									
	%	min	20	18	16	14	12	10	8		4	2
Weizenstärke I	12	15	60		.	.		.	.	.	.	.
,,	11,5	15	42	60		.	.	.	.	.	.	.
,,	11	15	6	20	38	65	.	.	.	.	.	.
,,	10.5	15	7	9	14	22	40	.	.		.	
,,	10	15	6	7	9	15	24	45	.	.	.	.
,,	9,5	15	3	3	4	5	7	11	25	55		.
,,	9	15	3	3	3	4	5	6	10	25	60	.
,,	8,5	15	2	2	3	3	4	5	6	10	23	60
,,	8	5	2	2	2	3	3	4	5	6	17	70
Kartoffelstärke I	7	10	27	8	55	.	.	.	.		.	.
,,	6	0	9	2	7	25	44	.	.	.	.	
,,	5	10	2	3	3	4	5	7	12	25	85	.
Marantastarke I	6	10	2	3	3	4	5	7	12	25	70	.
Tapiokastarke I	10	10	60	.	.	.	.	.	.		.	.
Maisstarke I	0	10	75			.		.	.	.	.	.
Reisstarke I	10	10	60	.	.	.	.		.	.		

Von Mischungen, die Stärkekleister enthalten, kommen vor allem solche mit tierischem Leim in Betracht, ferner Mischungen von Stärkekleister mit Kleberleim (sog. Bamberger Papp) und mit Harzleim (hierzu gehort der bekannte „Sichelleim").
Lösliche Starke wird verhältnismäßig wenig als Klebemittel benutzt. Ihre Losungen haben geringere Klebekraft als Stärkekleister und kaum einen Vorzug vor Dextrinlosungen.
Anwendung von Starkekleister: Stärkekleister können vor allen Dingen beim Kleben von Papier, Pappe, auch von Textilien, Leder, Kunstleder und ähnlichen Stoffen Verwendung finden. Zur Holzleimung reicht die Klebkraft von Stärkekleistern im allgemeinen nicht aus. Stark alkalische Kleister sind allerdings zur Holzleimung vorgeschlagen worden, jedoch wird eben durch die Alkalität ihre Anwendung nur äußerst beschränkt sein können. Im allgemeinen wird man Stärkekleister nicht vorteilhaft da verwenden können, wo sehr



Abb 2 Kartoffelstärke.

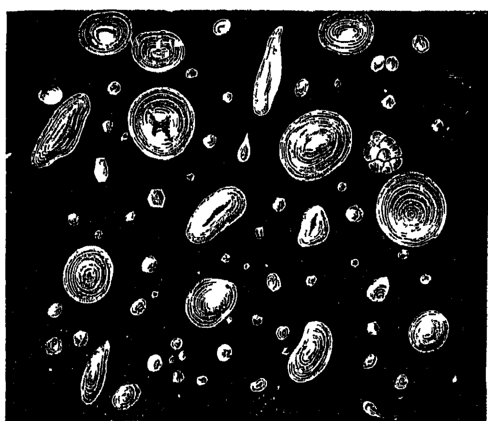


Abb 3. Weizenstärke.



Abb. 4 Kastanienstärke.

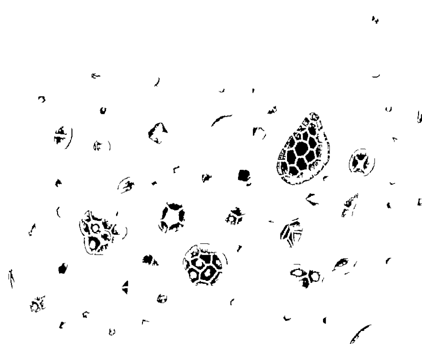


Abb. 5. Haferstärke.

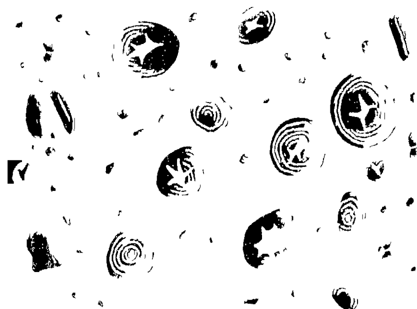


Abb. 6. Roggenstärke.

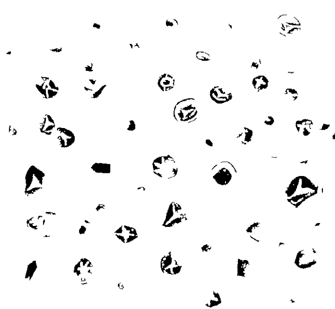


Abb. 7. Maisstärke.

glatte Flächen miteinander verbunden werden sollen und wo eine hohe Beanspruchung ertragen werden muß.

Zur Erkennung der Stärkearten ist die mikroskopische Untersuchung das geeignetste

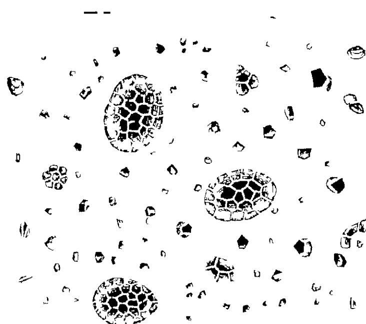


Abb. 8. Reisstärke.

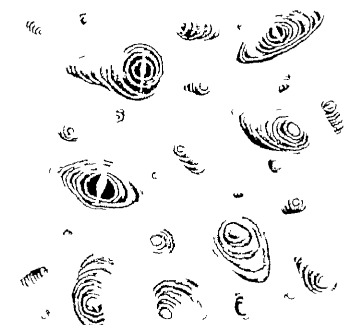


Abb. 9. Marantastärke.

Mittel. In beifolgender Abb. 2 bis 9 sind die wichtigsten Formen wiedergegeben.

2. **Dextrin.** Stärkegummi, engl. dextrin, british gum, artificial gum, starch gum, terrified starch, frz. dextrine, gommeline, gommi indigène, amidon grillé.

Die Herstellung des als Klebmittel verwendeten Dextrins kann sowohl durch Rösten von Stärke, wie auch durch Inversion von Stärke mittels Säure vorgenommen werden. Das durch Rösten hergestellte Dextrin, auch Röstgummi genannt, wird durch Erhitzen von Stärke auf Temperaturen von 100 und 200° gewonnen. Die meist angewandte Inversion der Stärke durch Säure wird durch Behandeln von Stärke mit 0,1—0,5% Salz- oder Salpetersäure ausgeführt. Die gewonnene Dextrinlösung wird dann mit Alkali möglichst genau neutralisiert. Bei der Herstellung des trockenen Dextrins wird dann gewöhnlich im Vakuum eingedampft.

Zusammensetzung. Trockenes Handelsdextrin hat etwa folgende Zusammensetzung: 0,3—0,5% Asche, 2—5% Dextrose, 82,5—85% Dextrin, 10—12% Wasser.

Die Ausgiebigkeit und Klebkraft des Dextrins hängt von der Zusammensetzung ab. Nach Preuß[5]) ist ein Dextrin um so ausgiebiger, je mehr Amylodextrin es enthält, also je weniger das Stärkemolekül abgebaut ist, da, ähnlich wie Stärke, Amylodextrin aus seinen Lösungen leicht erstarrt. Je mehr das Amylodextrin zu Achrodextrin abgebaut ist, um so weniger neigen die Lösungen zum Erstarren, um so geringer ist ihre Ausgiebigkeit und Klebkraft.

Zur Erzielung an Amylodextrin reicher Dextrine ist die Inversion der Stärke mit kleinen Säuremengen vorzuziehen, da hierbei hauptsächlich Amylodextrin entsteht, während bei der Verwendung größerer Säuremengen viel Achrodextrin gebildet wird, auch dann schon, wenn ein Teil der Stärke noch nicht dextriniert ist. Es ist also nicht möglich, mit größeren Säuremengen, auch bei kürzester Behandlungszeit ebenso ausgiebige Dextrine herzustellen, wie durch längeres Behandeln von Stärke mittels kleiner Säuremengen.

Die Anwendung von Dextrin als Klebmittel und Kitt beschränkt sich im wesentlichen auf das Kleben von Papier, dünne Schichten von Leder, Kunstleder. Für die Vereinigung steifer und fester Materialien ist es verhältnismäßig wenig geeignet. Es ist seiner Verwendung gemäß als Ersatz der stärker klebenden Pflanzengummen (s. Abschnitt „Prüfung") zu betrachten und daher auch als Stärkegummi bezeichnet worden. Als Verdickungsmittel und Bindemittel bei Appreturen spielt es eine große Rolle. Bei der Verwendung als sog. Mundleim (Etiketten, Briefumschläge, Marken) wird Neutralität und Geschmacklosigkeit verlangt.

3. **Zucker** (s. a. Zucker unter Z.). Die Verwendung von Zuckerarten als Klebstoffe ist verhältnismäßig gering. In Betracht kommen Rübenzucker, Melasse und ähnliche Zucker enthaltende Abfälle, wie vor allem Traubenzucker bzw. Stärkesirup (Kapillärsirup). Insbesondere letzterer verhindert durch seine hygroskopischen Eigenschaften das völlige Austrocknen der mit ihm hergestellten Klebstoffe und verleiht ihnen dadurch eine gewisse Elastizität. Die Anwendung ist entweder unmittelbar und zwar als

Zusatz zu Stärke-, Dextrin-, Leimklebstoffen u. a. m. oder in Form von Zuckerkalk (4 Teile Zucker oder eine entsprechende Menge zuckerhaltigen Sirups in der 3fachen Menge Wassers mit 1 Teil gelöschtem Kalk gekocht, gibt, vom Kalk abgegossen, eine Lösung etwa von dem Aussehen und Klebvermögen einer Pflanzengummilösung). Auch mit Leim vermengt werden (vielfach als „Universalkitt" bezeichnet) Zuckerkalklösungen zum Kleben von Papier, Leder, Glas, Porzellan als Klebemittel oder Kitt empfohlen. Die Anwendung ist aber beschränkt, schon durch die Alkalität der Lösungen, die sowohl Farbe wie Struktur von Papier, Leder u. a. verändert. Die Klebekraft steht etwa zwischen der von Dextrin und Leim. Zuckerkalk wirkt als Konservierungsmittel, so daß mit ihm versetzte Leimlösungen nicht schimmeln oder faulen. Die Lösungen sind ziemlich viskos und gut streichbar. Getrocknet sind sie zwar wasserempfindlich, doch nicht so sehr wie Dextrin.

4. **Sulfitablauge.** Die Sulfitablauge aus der Zellulose- bzw. Papierfabrikation hat bei dem Mangel an Klebstoffen während des Krieges, da nur wenig Stärke zur Kleister- und Dextrinfabrikation hergegeben werden konnte, große praktische Bedeutung erlangt.

Die eingedickte Sulfitablauge (gewöhnlich auf 32—35° Bé) stellt einen recht brauchbaren Klebstoff dar, der allerdings nach Klebkraft und Farbe verschieden ausfällt. Die ursprünglich dunkle Farbe ist mit schwefliger Säure aufzuhellen, doch neigen viele Sorten zum Nachdunkeln. Es ist auch vorgeschlagen worden, Sulfitlauge mit Kalkmilch (D.R.P. 72 362) oder mit Zinkoxyd zu versetzen (D.R.P. 109 951) bzw. zu verkochen.

Anwendung: Außer als Ersatz für Dextrin und Pflanzenleim, denen sie allerdings nicht ebenbürtig ist, findet die Sulfitlauge Verwendung als Bindemittel für Briketts und ähnliches.

5. **Pflanzengummi.** Hierunter versteht man Pflanzenstoffe, die in Wasser löslich oder zu schleimartigen Scheinlösungen quellbar sind. Ihre chemische Natur ist noch nicht genügend erkannt. Alle für sie aufgestellten Formeln sind sehr skeptisch zu betrachten. Alles theoretisch Wissenswerte ist recht übersichtlich von Razmann[7] zusammengestellt. Die Lösungen werden durch Bleiessig gefällt; mit Salpetersäure gekocht geben sie Schleimsäure (analytisches Merkmal) mit verdünnter Schwefelsäure liefern sie u. a. Pentosen. Die charakteristischen Bestandteile hat man Arabin, Zerasin und Bassorin genannt, ohne daß es gelungen wäre, die Einheitlichkeit dieser Stoffe nachzuweisen. Sie kommen fast stets nebeneinander vor. Wenn auch rein chemisch aus diesen Gründen die Einteilung nach diesen Stoffen nicht einwandfrei ist, so ist sie immerhin praktisch zweckentsprechend. Mit Arabin bezeichnet man wasserlöslichen Gummi. Hierher gehört arabischer Gummi (engl.: gum arabic, acacine gum; frz.: gomme arabique), Kordofan- und Senegalgummi, letzterer von geringerer Klebekraft. Er stammt von afrikanischen Akazienarten. Weniger häufig und dem arabischen nicht ganz ebenbürtig ist der ostindische und australische (Feroniagummi). Mit Zerasin bezeichnet man wasserunlösliche Gummiarten, deren wichtigste der Kirschgummi ist. Ähnliche Gummen kommen aber auch bei anderen Obstbäumen vor.

Bassoringummen sind solche, die sich zu Schleimen lösen. Ihr wichtigster Vertreter ist Tragant.

Für Tragant ist in technischer Hinsicht wichtig, daß es in Wasser zu einem wenig klebend wirkenden Schleim quillt, der aber beim Eintrocknen eine bedeutende Bindefähigkeit aufweist.

In ihrem technischen Verhalten den Pflanzengummen ähnlich, aber chemisch von ihnen ganz verschieden sind die Norgine.[17]) sie sind körnige oder schuppige Substanzen, die mit Wasser quellen und sich schließlich zu hochviskosen, klebrigen Schleimen lösen. Die Norgine sind Alkali- oder Alkaliammonsalze einer in gewissen Tangarten vorkommenden Säure (Laminarsäure). Sie werden durch Behandlung von Seetang mit Alkalien oder deren Karbonaten gewonnen, gegebenenfalls nach vorausgehendem Waschen des Tanges mit Wasser oder verdünnten Säuren[18]. Im Verhalten gegen Reagentien ähneln die Norgine den Eiweißarten (Fällbarkeit durch freie Säuren, Metallsalze und Formaldehyd), unterscheiden sich von ihnen aber durch den Mangel an organisch gebundenen Stickstoff[17]. Ihre Verwendung liegt vornehmlich auf dem Gebiete der Appreturen. Wasserunlösliche Norgine sollen auch zur Herstellung und Imprägnierung von Filmen und Geweben dienen[19].

Prüfung von Pflanzengummi[6]. Arabisches Gummi wird viel mit minderwertigem Senegalgummi und anderem noch minderwertigerem Pflanzengummi verfälscht. Zur Untersuchung wird in lauwarmem Wasser gelöst: Kirschgummi u. dgl. geben sich durch unvollständige Lösung und eine ungelöst bleibende gallertartige Masse

zu erkennen. Die Lösung wird mit Kalilauge und mit wenig Kupfervitriollösung versetzt, schwach erwärmt und filtriert. Beim Kochen des Filtrates wird bei Gegenwart von Dextrin, das stets etwas Zucker enthält, Kupferoxydul abgeschieden oder sicherer. man kocht das schwach angesauerte Filtrat eine Minute, macht dann alkalisch und kocht wieder· bei Gegenwart von Dextrin reichliche Kupferoxydulabscheidung Der Kupferniederschlag, der die sog. Gummisäure enthält, wird mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Säure gelöst und mit der etwa 8—10fachen Menge Alkohol gefällt. Man gießt nach längerem Absitzen von dem ausgeschiedenen Gummi ab und trocknet durch freiwilliges Verdunstenlassen des Alkohols. Der Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung versetzt Ballt sich der Niederschlag zusammen, so liegt arabisches Gummi vor. Ballt sich der Niederschlag nicht zusammen, so liegt ein Gemenge von Senegal mit arabischem Gummi oder nur Senegalgummi vor. Tragant wird am sichersten mikroskopisch durch die charakteristischen Schleimzellenhäute und Stärkekörner erkannt. Gummi arabicum in Tragant kann ermittelt werden durch Versetzen der filtrierten Lösung mit konz. Boraxlösung: Gummi arabicum gibt einen Niederschlag. Dextrin ist wie bei G. arab. nachweisbar.

Als Klebstoff wird Pflanzengummi vor allen Dingen für Papier da verwendet, wo der Preis keine Rolle spielt, insbesondere als Klebstoff für Marken, Etiketten u. dgl, insbesondere auch als Bindemittel zum Verdicken und Aufkleben von Zündsätzen, z. B. bei der Streichholzherstellung. Als Ersatz für die teuren Pflanzengummi wird vor allem Dextrin verwendet oder auch Mischungen von tierischem Leim und Stärke, gegebenenfalls unter Zusatz von Glyzerin, um dem Leim eine höhere Elastizität zu verleihen

Eiweißstoffe (s. a Eiweiß unter E): Von Eiweißstoffen kommen sowohl pflanzliche wie tierische zur Herstellung von Kitten und Klebstoffen in Betracht und zwar Kleber, Blut, Eiweiß oder Blut selbst und vor allen Dingen Kasein.

6. **Kleber,** Kleberleim; engl.: glue of gluten; frz.: colle végétale od. gluten; Eiweißleim: glue albuminoide. Wird hergestellt durch Auskneten und Abschlämmen der Stärke aus Mehl. Er bildet eine bräunliche Masse, die bei gelinder Wärme hart, hornartig eintrocknet. Als Kitt wird Kleber fast ausschließlich mit Kalk zusammen verwendet, mit der er eine ziemlich feste, aber wenig elastische Masse bildet. Die Verarbeitung des Klebers zu Kitten mit Ätzkalk muß sehr rasch geschehen, da der feuchte Kleber außerordentlich schnell verfault. Allerdings läßt man auch absichtlich Kleber faulen, bis er eine fadenziehende elastische Masse bildet. Mit gefaultem Kleber, Leim und anderen Bindemitteln hergestellte Massen wurden früher vielfach zum Kleben von Leder bei der Schuhwarenherstellung benutzt („Schuster-Papp") Die eigentlichen Kleber-Kalkkitte, deren Verwendung an sich sehr gering ist, geben ganz gute Porzellankitte Auch als Steinkitt sind sie zu verwenden.

7. **Blutkitte** und Kitte aus Albumin, das aus dem Blutserum gewonnen wird, werden ebenfalls mit Kalk hergestellt Bei der Verwendung von Blut muß dieses sofort nach der Schlachtung bis zur Ausscheidung des Fibrins geschlagen werden, um das nachträgliche Gerinnen des Blutes zu verhindern. Das fibrinfreie oder noch ausgeschiedenes Fibrin enthaltende Blut wird dann mit der gleichen Menge Wasser und mit der etwa gleichen bis doppelten Menge gelöschtem Kalk verknetet.

Auch Alaun wird in geringerem Maße zugesetzt (etwa 2 %), wodurch die Wasserempfindlichkeit der Eiweißkalkverbindung verringert wird Solche Kitte können zum Kleben und Wasserdichtmachen von Holz, Pappe u. dgl. benutzt werden. Für Bauten, zum Verkitten und zum Verstreichen der Fugen, zwischen Ziegeln und Steinen, können ebenfalls Blut- oder Eiweißkitte verwendet werden. Für derartige Kitte wird gewöhnlich der Zusatz von gelöschtem Kalk höher genommen, bis zum 5fachen der Blutmenge und außerdem werden Füllstoffe, wie Ziegelmehl, Steinkohlenasche u. dgl. mit eingeknetet.

8. **Kasein.** Allgemeinere Anwendung finden und technisch wichtiger sind die Kaseinkitte (engl.: caseum od. cheese glue; frz.: colle caséine). Kasein-Natronkitt wird durch Lösen von frisch gefälltem Kasein in Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak bereitet. Gewöhnlich kommt man mit etwa einem Zwanzigstel des Kaseingewichts an Natriumhydroxyd aus. Kasein-Boraxkitt wird durch Behandlung des Kaseins mit heißer Boraxlösung (Borax etwa ein Achtel bis ein Zehntel des Kaseingewichts und die 4—5fache Menge des Kaseingewichts an Wasser) hergestellt. Kasein-Boraxkitte haben den Natronkitten gegenüber den Vorteil, daß sie von geringerer Alkalität sind und daher die zu klebenden Stoffe, insbesondere auch Holz, nicht an-

greifen. Solche Kaseinkitte können Verwendung finden zum Kleben von Stoffen, Papier u. dgl. auf Holz wie auch auf Glas.

Kaseinkitte in Mischung mit Wasserglas dienen insbesondere zur Glas- und Porzellankittung. Wie Kleber und Eiweiß wird auch Kasein mit gelöschtem Kalk zu Kitten verarbeitet. Die Menge des gelöschten Kalks liegt etwa bei einem Fünftel des Kaseingewichtes. Kasein-Kalkkitte können als gute und sehr feste Glaskitte, ferner zum Aufkitten von Metall auf Glas, Porzellan und Stein benutzt werden. Sie sind ziemlich widerstandsfähig gegen Wasser und können in dieser Beziehung noch verbessert werden durch Zusätze von Alaun oder Formaldehyd.

Als Baukitte werden ebenfalls Kasein-Kalkkitte verwendet, die mit Sand, Zement, Holzasche, Steinkohlenasche u. a. m. verarbeitet sind

Alle Eiweiß-Kalkkitte können nur unmittelbar nach der Herstellung in frischem Zustande Verwendung finden, da die Kalkeiweißverbindung beim Stehen erhärtet und dann nicht mehr als Kitt Verwendung finden kann. Erhärtete Kitte können höchstens nach dem Pulvern als Füllmaterial mitverwendet werden

Über die Klebkraft der Eiweißkitte läßt sich allgemein nur sagen, daß beim Verkleben großer Flächen die mit Füllmaterial hergestellten weniger geeignet sind. Zum Verkitten von Fugen oder dem Einkitten z. B. von Metall in Porzellanhohlräume u dgl sind dagegen die mit Füllmaterial hergestellten vorzuziehen. Die ohne Füllmaterial hergestellten Kaseinkitte vertragen eine stärkere Beanspruchung durch Zug, die mit Füllmaterial hergestellten eine stärkere Beanspruchung durch Druck.

9. **Ölkitte**, engl · putty; frz : mastic à vitres; lut de vitrier. Die Ölkitte können in zwei Klassen eingeteilt werden. a) in solche, bei denen die Kitt- oder Klebewirkung durch das Eintrocknen des Öls erzielt wird und b) in solche, bei denen das mit basischen Substanzen vermischte Öl durch die Bildung von festen Salzen klebend oder kittend wirkt.

a) Zu der ersten Klasse gehört stark eingedicktes Standöl oder auch eingedickter Firnis. Ein solcher reiner Ölkitt wird besonders da zweckmäßig sein, wo eine hohe Elastizität gefordert wird, z. B. beim Einkitten großer Glasfenster (Schaufensterscheiben), wo ein Kitt, der bei mechanischer Beanspruchung nicht genügend nachgibt, leicht das Zerbrechen der Scheiben zur Folge hätte.

Zur Erhöhung der Klebkraft, aber auch zur Erhöhung der Konsistenz, die die Verarbeitung erleichtert, sind auch Öl-Kautschukkitte geeignet, d. h. Lösungen von Kautschuk in Öl, bei denen der Prozentsatz an Kautschuk zwischen etwa 3 und 10 % schwanken kann.

Die Verwendbarkeit der Ölkitte erstreckt sich auch auf Kittung von Glas und Glasflüssen auf Metall und bei der Herstellung von Edelsteinimitationen auf das Befestigen von Glasfluß auf dünnen Edelsteinplatten

Der Nachteil dieser Firnisse ist das langsame Trocknen, das je nach Gestaltung der zu kittenden Stoffe und dem mit ihrer Form und Art wechselnden Luftzutritt bis zu mehreren Wochen dauern kann

b) Ölkitte in Mischung mit basischen Stoffen Hierzu sind zu rechnen die Mischungen von Leinöl oder Firnis mit Bleiglätte oder Mennige, auch mit Zinkoxyd und Kreide Bei den drei erstgenannten Kittarten wird die Kittwirkung insbesondere durch die Bildung von Blei- bzw Zinkseife verursacht, daneben auch durch Trocknen des Firnis, da beim praktischen Gebrauch die Seifenbildung immerhin so langsam vor sich geht, daß auch ein Teil des Firnis Zeit hat, ohne Seifenbildung zu trocknen Bei dem letztgenannten Kitt, der Mischung von Leinöl oder Firnis mit Kreide, d. h dem gewöhnlichen Glaserkitt, überwiegt die Trocknung des Leinöls die Seifenbildung

Über die *Zusammensetzung der Ölkitte*[8]) läßt sich allgemein etwa folgendes sagen. Das Verhältnis von Öl zu den mineralischen Anteilen liegt etwa zwischen 1 4 und 1·7

Als Öl wird selten reines Leinöl oder reiner Leinölfirnis verwendet, insbesondere beim Glaserkitt, sondern meist Gemische von Leinöl mit Mineralöl, das zweckmäßig ein spez. Gew. von 0,88—0,89 aufweisen soll Die Mineralöl enthaltenden Kitte werden nicht so spröde (namentlich in der Kälte), wie reine Leinölkitte, haben aber dafür den Nachteil, daß sie das Mineralöl leicht „ausschwitzen". Dies kann bis zu einem gewissen Grade durch Zugabe von Seifen, insbesondere ölsauren Salzen, und Wollfett vermieden werden, deren emulgierende Wirkung die Entmischung hintanhält. Als Ersatz für Leinöl oder wenigstens eines Teiles desselben können auch Tran, dickes (und möglichst säurereiches) Harzöl, sowie Kolophonium oder dessen Mischungen mit Harz- oder Mineralöl dienen. Die billigeren Glaserkitte enthalten im öligen Anteile

meist zwei Drittel Leinöl und ein Drittel Mineralöl. Über diese Verschnittmenge geht man vorteilhaft nicht hinaus.

Der mineralische Anteil der Glaserkitte besteht entweder nur aus Kreide oder aus Mischungen von Kreide mit Schwerspat oder Ton. Die verwendeten Tone wie auch die Kreide müssen sorgfältig getrocknet sein.

Die mit Bleiglätte hergestellten Ölkitte enthalten oft zur Verbilligung an Stelle eines Teils der Glätte Kalkhydrat. Dieses bewirkt eine rasche Verseifung und damit eine rasche Erhärtung des Kittes. Als Füllmaterial dienen ferner Kieselgur, Ton, Sand, Ziegelmehl, Glasmehl, gleichzeitig als Farbemittel: Braunstein, Eisenoxyd, Graphit, Kohlepulver u. dgl.

Statt Bleioxyd kann mit gleichem Ergebnis Mennige verwendet werden.

Weiße Kitte lassen sich mit Bleiweiß, Zinkoxyd, Ätzkalk gleichfalls unter Zusatz von Glaspulver, Ton usw. herstellen.

Einige Beispiele für Kittmischungen:

a) Kittöle

	Glaserkitte				Maschinen- (u. Röhren-) Kitte			
Leinöl oder Firnis	65	10	70	20	70	10	—	90
Standöl	15	5	—	—	20	10	—	—
Harzöl (geblasen)	—	—	—	—	—	40	80	—
Mineralöl	20	15	30	40	—	—	—	—
Kolophonium	—	10	—	5	—	5	—	10
Wollfett	—	—	—	20	—	—	—	—
Flüchtige Lösungsmittel	—	30	—	5	5	20	10	—
Kunstharz	—	30	—	10	5	15	10	—

b) Mineralstoffe

	Glaserkitt			Mennigekitt (Röhren)		Metallkitt	Retortenkitt	Wasserröhrenkitt	Feuerfester Kitt	Verschiedene Kitte		
Kreide	100	80	60	40	25	30	10	35	15	20	15	25
Ton	—	—	—	—	25	—	20	40	—	—	50	25
Schwerspat	—	20	40	20	30	—	10	—	—	—	10	—
Bleiweiß	—	—	—	—	—	5	—	3	25	8	—	5
Mennige	—	—	—	40	20	—	—	10	—	—	—	—
Bleioxyd	—	—	—	—	—	5	—	—	—	12	5	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	—
Braunstein	—	—	—	—	—	55	—	2	25	—	2	30
Graphit	—	—	—	—	—	—	40	—	25	50	—	—
Zement	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
Asbest	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
Eisenpulver	—	—	—	—	—	5	10	—	10	—	—	5

Die *Verwendung der Ölkitte* ist sehr vielseitig. Sowohl zum Kitten von Glas, Porzellan aneinander wie zu deren Befestigung auf Holz, Metall, Marmor und zum Kitten von Metall in Holz, ferner zum Dichten und Verkitten von Röhren, zum Ausstreichen von Vertiefungen, Fugen, Löchern (sog. Spachtelkitte). Bei der Verwendung als Glas- oder Porzellankitte ist es vorteilhaft, nach erfolgtem Kitten, aber vor Erhärtung des Kittes Glas- oder Porzellanstaub aufzustreuen.

Haltbarkeit: Kitte aus Kreide und Leinöl halten sich gut verschlossen oder unter Wasser aufbewahrt recht lange (Verfasser fand einen 3 Jahre alten unter Wasser aufbewahrten Glaserkitt noch gut brauchbar). Bleihaltige Kitte und solche, die Kalk enthalten, erhärten dagegen sehr rasch und vertragen nur geringe Aufbewahrungsdauer. Reiner Bleikitt mit höherem Gehalt an Leinöl hält sich, sorgfältig unter Luftabschluß aufbewahrt, aber auch mindestens 1 Jahr lang, nicht aber Bleikitt mit geringem Ölgehalt (über Festigkeit der gekitteten Gegenstände siehe Schluß des Artikels).

10. **Harzkitte**[9]), engl.: resin glue, frz.: colle résineuse, **Harzleim**, engl.: resin soap; frz.: savon de résine. Bei den Harzkitten sind zwei Sorten zu unterscheiden, „Streich-" und „Schmelzkitte".

a) Die **Streichkitte** sind Lösungen von Harzen in flüchtigen Lösungsmitteln oder in trocknenden Ölen. Sie unter-

scheiden sich nicht wesentlich von „flüchtigen Lacken" oder „Öllacken". So können diese Lacke bei genügender Dickflüssigkeit ohne weiteres als Kitte oder Klebemittel Verwendung finden. Von flüchtigen Lacken kommen besonders Mastix-, Kolophonium-, Schellack-, aber auch Sandarak-, Kopal- und Dammarlösungen in Frage. Von Öllacken finden vorzüglich dicke Kopallacke Verwendung. Mastixlösungen haben besonders hohe Klebekraft, sie werden u. a. zum Ankleben von Verbänden medizinisch benutzt.

Es sei bemerkt, daß Mastixkitt nicht immer Mastix enthält, sondern oft als Name für viele Kittarten, z. B. Ölkitte besonders für Kleinkittung gebraucht wird, entsprechend dem französischen mastic.

In neuerer Zeit haben hier auch die Kunstharze, besonders die Kondensationsharze (s. Harze A, 10) hohe Bedeutung erlangt. Sie vermögen die natürlichen Harze bei der Kittbereitung besser zu ersetzen, als in der Lackfabrikation. Besonders eignen sie sich zur Herstellung von Harzkitten, die beim Erwärmen nicht erweichen dürfen, infolge ihrer Eigenschaft durch Erwärmen in unschmelzbare Modifikationen überzugehen.

b) Harzschmelzkitte. Hierzu gehören auch die Siegellacke und Flaschenlacke (s. a. Firnisse u. Lacke unter F.). Am meisten verwendet werden Schellack, Kolophonium und Mastix (dieser besonders für Glas und Porzellankitte). Zur Erhöhung der Elastizität, gleichzeitig um leichtes Schmelzen zu sichern, wird venetianischer Terpentin, auch Elemi, oder Wachs zugegeben (s. a. Harze unter H., Wachse unter W.). Für billigere Kitte kann ein Teil des Harzes durch Asphalt oder Pech ersetzt werden.

Die Harzschmelzkitte werden teils ohne, teils mit mineralischen Füllstoffen bereitet, die auch als Färbemittel dienen (Zinkweiß, Lithopone, Kreide, Schwerspat, Ocker, Mennige, Ultramarin, ferner Glas- und Bimssteinpulver, Bronzepulver u. a. m.). Zur Erhöhung der Elastizität können auch feinverteilte Faserstoffe (Wollabfälle, Asbestpulver u. ähnl.) vorteilhaft zugegeben werden.

Harzkitte, die höhere Temperaturen ertragen müssen (z. B. Kitte für Messerhefte bei Reinigung mit heißem Wasser) erhält man mittels gehärteten Kolophoniums (s. Harze A, 8) und besonders mit den schmelzbaren Formen von Bakelit oder ähnlichen Kondensationsharzen. Zur Verbilligung kann ein Teil der Harze auch durch Asphalt, Pecharten, Harz- oder Stearinpech ersetzt werden. Zur Elastizitätserhöhung dient venetianischer Terpentin. Um das Schmelzen zu erleichtern, werden bei solchen Kitten, die nicht erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, Zusätze von Harzölen, schweren Mineralölen, Bienenwachs, Japanwachs usf., Ceresin, Paraffin, Fetten und Ölen gemacht. Zur Erhöhung der Elastizität wird bisweilen auch Kautschuk zugegeben, der mit Kolophonium in jedem Verhältnis zusammengeschmolzen werden kann. Während Kolophonium sich mit allen genannten Stoffen verträgt, ist dies bei Schellack nicht der Fall, oder nur dann, wenn größere Kolophoniummengen als Mischungsvermittler zugegen sind. Auch Kopale vertragen einen größeren Zusatz an Wachs oder Paraffin u. ähnl. nicht ohne Kolophoniumzusatz. Hingegen geben Kopale mit geringem Leinölzusatz ausgezeichnete, elastische gut haftende und dauerhafte Kitte.

Von den Kunstharzen kommen besonders Kumaronharz und Kondensationsharze wie Bakelite u. ähnl. in Frage. Kumaronharz kann aber seines niedrigen Schmelzpunkts wegen nur für Kitte benutzt werden, die keine höheren Temperaturen aushalten müssen. Andere Kunstharze vom Charakter der Bakelite, die unter geeigneten Umständen gerade durch Erhitzen in unschmelzbare Modifikationen übergehen, eignen sich besonders für wärmebeständige und säurefeste Kitte. Harzleim, d. i. harzsaures Natron wird mit Stärkekleister vermischt ebenfalls als Klebemittel in großer Menge benutzt (z. B. stellt der bekannte „Sichelleim" ein solches Präparat dar). Harzleim für die Leimung von Papier ist während des Krieges z. T. durch Emulsionen von Kumaronharz in Tierleim ersetzt worden. Es ist dann der Leim durch Nachbehandlung mit Aluminiumsulfat unlöslich gemacht[16].

Als Füllmittel können die gleichen mineralischen Stoffe dienen, wie bei den Ölkitten. Bisweilen wird für säurefeste Kitte auch ein Zusatz von Schwefel gemacht. Für Zelluloidkitte ist ein Zusatz von Kampfer oder dessen Ersatzmitteln am Platze.

Verwendung: Die Verwendung der Harzkitte ist äußerst vielseitig. Folgende Beispiele, die nur ein ungefähres Bild von der wechselnden Zusammensetzung geben, mögen ein Hinweis sein:

(Tabellen s. S. 360.)

Als Stein- und Betonkitte werden vielfach asphalthaltige Kitte verwendet, z. B. 80 Asphalt, 10 Paraffin, je 5 Steinkohlenteer und Ätzkalk oder je 30 As-

Flüssige Kitte
besonders für Papier, Leder, Zelluloid, Horn, Linoleum, Holz (für wasserunempfindliche Leimung), Glas und Porzellan (Kitt VIII).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Schellack	50	—	—	—	22	30	—	40 Bernstein geschmolzen 40 Schwefelkohlenstoff 20 Benzin
Kopal	—	55	—	50	—	—	25	
Kolophonium	—	—	70	—	—	—	—	
Sprit	40	30	25	30	—	—	—	
Venet. Terpentin	10	15	—	—	—	—	—	
Borax	—	—	—	—	8	6	—	
Kalz. Soda	—	—	—	—	—	3	—	
Kalilauge 50%ig	—	—	—	—	—	—	10	
Harzol	—	—	5	20	—	—	—	
Wasser	—	—	—	—	70	55	65	

Füllkitte und Schmelzkitte.

Geeignet als	Keramische Kitte		Glaskitte			Holz- oder Bretterkitt		Glas- u Metallkitt		Kitte für Messerhefte		Schuhfüllkitt	Zelluloidkitt
Schellack	50	—	85	60	40	—	—	—	5	—	—	—	40
Kolophonium	20	60	—	—	—	40	35	45	50	60	30	30	40
Harzol	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5
Venet Terpentin	—	10	15	20	10	—	—	15	8	—	—	—	—
Kopal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
Paraffin	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	70	—
Schwefel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	—	—
Wachs	—	10	—	—	—	10	35	15	12	—	—	—	—
Verschiedenes	10 Glaspulver	8—10 Gips	—	10 Elemi	40 Bimssteinpulver	—	30 Ocker	20 Eisenoxyd	25 Eisenoxyd	25 Eisenteile	10 Eisenteile	Erdfarben u Ruß	15 Kampfer

phalt und Kolophonium, 10 Teer, 30 Ziegelasche Siehe auch Kautschukkitte.

11. **Kautschukkitte,** engl · caoutchouc cement oder glue, frz.· ciment od. colle de caoutchouc

Kautschukhaltige Kitte und Klebstoffe führen im Handel öfter den Namen Marineleim; sie kommen in flüssiger und fester Form zur Anwendung. Kautschukkitte eignen sich für fast jedes Material, z. B Kautschuck, Metall, Holz, Glas, Stein, Pappe, Papier, insbesondere auch für Leder und zum Befestigen dieser Stoffe untereinander. Sie zeichnen sich durch Unempfindlichkeit gegen Wasser und viele Chemikalien, durch gutes Haften und hohe Elastizität aus Ihr Fehler ist Unbeständigkeit gegen Erwärmung. Zum Dichten chemischer Apparaturen sind sie sehr geeignet. Folgende Rezepte geben ein Bild von ihrer Zusammensetzung und Anwendung. Ein Teil des Kautschuks ist oft vorteilhaft durch Guttapercha zu ersetzen.

(Tabelle s. S. 361.)

Die Kautschuk- und Marineleime werden auch mit Fischleim gemischt.

Als Füllstoffe werden Bleiweiß, Mennige, Kreide u ähnl. benutzt. Schwefel kann teils als Füllstoff, teils wegen seiner vulkanisierenden Eigenschaften bei Herstellung der sog. Kautschukzemente verwendet werden.

12. **Nitrozellulose, Azetylzellulose, Zelluloid** finden in Form von Lösungen ausgedehnte Anwendung als Klebemittel für Zelluloid, Leder, Linoleum. Die Lösungen unterscheiden sich nicht wesentlich von den als Lacken benutzten. Vielfach werden sie auch mit Harzzusätzen verwendet[20])

13. **Leimkitte.** Über die Verwendung von

Geeignet fur:	Glas		Kautschuk und Leder			Marineleime			Universalkitt	
autschuk	2	5	26	17	10	15	25	10	30	15
hloroform	65	80	—	—	—	—	—	—	—	—
enzol	13	—	70	—	—	—	—	—	—	35
enzin	—	—	—	—	—	70	25	45	—	—
lastix	20	15	—	5	—	—	—	—	—	—
olophonium	—	—	—	8	10	—	15	—	20	7
ischleim	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
erpentinol	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—
chellack	—	—	—	—	10	15	—	—	—	—
chwefelkohlenstoff	—	—	—	—	70	—	15	—	—	35
sphalt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8
ierleim	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
einol oder Firnis	—	—	—	—	—	—	—	45	—	—

tierischem Leim sei auf den Artikel „Leim" verwiesen Ergänzend sollen hier einige Verfahren genannt werden, die zur Herstellung „kaltflüssiger" Leimlosungen dienen[22])

Sowohl Atzalkalien, wie Ätzkalk verhindern bei Zusätzen von etwa 10% das Gelatinieren nicht allzu konzentrierter Leimlosungen. Außer der oft unerwunschten Alkalität haben aber solche Losungen den Nachteil, daß sie stark durch- oder ausschlagen

Kalzium- und Magnesiumsalze, besonders Kalziumchlorid (etwa ¼—⅓ des Leimgewichts) verhindern gleichfalls das Erstarren selbst hochprozentiger Leimlösungen. Auch durch Kochen mit Säuren (Salpetersäure $^1/_{10}$, Essigsäure $^1/_3$—$^1/_2$, Salzsäure $^1/_{15}$—$^1/_{10}$ des Leimgewichts) erreicht man den gleichen Zweck Nach D R.P. 131494 kann man mittels Säuren sogar Formaldehyd enthaltende Leimlosungen herstellen (der Säurezusatz ist vor dem Erstarren des formaldehydhaltigen Leimes zuzufugen). Solche Leimlösungen geben ziemlich wasserunempfindliche Leimung. Weitere Mittel zum Flüssigerhalten sind Rhodansalze (D.R.P. 74575) und vor allem naphthalinsulfosaures Natrium (⅓ des Leimgewichts) nach D R P. 212346

Durch die flüssig erhaltenden Chemikalien wird die Anwendung der Leimlösungen zwar erleichtert und auf Gebiete ausgedehnt, bei denen man sonst Stärkelosungen, Dextrin und Pflanzengummen verwendete, doch wird die Klebefähigkeit des Leimes, die den genannten Ersatzstoffen aber noch überlegen bleibt, immerhin nicht unwesentlich herabgesetzt.

Hausenblase, Fischblasen s. Artikel „Leim". Betr. die chemische Untersuchung und Gelatinierfähigkeit s. Dieterich[11]).

14. **Glyzerinleim** und **Glyzerinkitt.** Unter Glyzerinleim versteht man gewohnlich Mischungen von tierischem Leim mit Glyzerin. Der Glyzerinzusatz hat den Zweck, den Leim elastischer zu machen, er verringert aber sowohl das Haftvermögen als auch die Klebkraft recht erheblich. Sein Zusatz wird nur da angemessen sein, wo es hauptsächlich auf hohe Elastizitat ankommt

Der eigentliche Glyzerinkitt besteht aus einer Mischung von Glyzerin und Bleioxyd, die sich je nach der Menge des Bleioxyds in etwa ¼—½ Stunde in eine harte Masse verwandelt, die weder von Wasser, noch von Dampfen angegriffen wird Wahrend konz Salpetersäure den erharteten Kitt nur langsam angreift, wird er von verd. Salpetersaure, wie auch von verd Essigsaure leicht angegriffen. Schwefelsäure und Salzsaure vertragt der Kitt sowohl in verdunntem wie in konz Zustand recht gut, desgleichen die meisten organischen Losungsmittel, z. B. Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol. Laugen greifen den Kitt verhältnismäßig am raschesten an Dieser Kitt verträgt auch recht hohe Temperaturen, bis etwa 200—250°. Die Erhartung dieses Kittes beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines Bleiglyzerides, indem 2 Hydroxylwasserstoffe eines Glyzerinmolekuls durch Blei ersetzt werden Ein gunstiges Mischungsverhältnis ist: 10 Teile Bleiglatte und 1 Teil Glyzerin von 28° Bé. Da der Kitt rasch erhartet, ist er jedesmal vor Verwendung frisch herzustellen und kann nicht als Dauerware hergestellt werden

15 **Wasserglaskitte.** Wasserglas (s. Natriumsilikat.) fur sich allein kann zum Kitten von Glas auf Glas verwendet werden. Fester fällt die Kittung aus, wenn Wasser-

glas mit geloschtem Kalk oder Kreide zusammengebracht wird, da sich dann feste und gut widerstandsfahige Doppelsilikate bilden Derartige Kitte sind als Steinkitte gut verwendbar, auch zum Verkitten von Tonrohren. Zum Kitten von Leder, Papier und Metall sind sie nur bedingungsweise brauchbar, da sie nach langerer Zeit zum Abspringen neigen

16 **Eisenkitte.** Unter Eisenkitten versteht man gewohnlich Kitte, deren wesentlicher Bestandteil Eisenpulver ist, das feinen Zusatz von Natrium- oder Ammoniumchlorid, vielfach auch von Essig enthält. Die Wirkungsweise dieser Kitte beruht auf der Bildung von Eisenoxyd oder basischen Salzen, die sich bei geeigneter Mischung als eine feste, vollkommen wasser- und dampfdichte Masse bilden. Die Kittbildung geht allerdings etwas langsam vor sich und bedarf eines Zeitraumes von 2—3 Tagen Ein Zusatz von Schwefel, der vielfach empfohlen wird, ist uberflussig, dagegen kann besonders bei solchen Kitten, die sehr hoher Hitze ausgesetzt werden, ein Zusatz von Schamotte, Ton und ähnlichem hitzebestandigem Material vorteilhaft sein. Ein gunstiges Verhältnis von Eisen zu Salz ist etwa 100.5 bis 100:10, wenn es sich um Gegenstande handelt, die nach dem Kitten gegluht werden Andernfalls ist es vorteilhafter, weniger Salmiak oder Salz zu nehmen, etwa im Verhältnis bis 3:100 Eisenpulver. Fur kalte Eisenkittungen kann auch ein Zusatz von Wasserglas zur Erzielung einer besseren Luft- oder Gasdichtheit zugefugt werden. Die Verwendung der Eisenkitte ist beschränkt auf das Kitten von Eisen, eisernen Gegenstanden, Töpfen, Rohren, Platten u. dgl

17. **Zementkitte.** Bei Zementkitten kommt erstens der gewohnliche Zement in Frage, ferner der Magensiazement, der aus einer Mischung von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid besteht, dessen Kittwirkung auf der Bildung von basischem Magnesiumchlorid beruht. Der Magnesiazement dient als Fullkitt bei Fugen von Stein, Fußboden u dgl und allgemein als Steinkitt Ferner werden gelegentlich aus Zinkoxyd und Zinkchlorid Kitte für Porzellan hergestellt. Auch hier wird die Kittbildung durch Bildung von basischem Chlorid bewirkt

Allgemeines uber die Anwendung von Kitten und Klebemitteln

Da die Kitt- und Klebewirkung nicht nur von der Beschaffenheit des Kittes selbst abhängig ist, sondern in sehr hohem Grade von der Art der zu kittenden Gegenstände, der Beschaffenheit ihrer Oberfläche und auch von ihrer Form, lassen sich nur allgemeine Hinweise geben

Wo es hauptsächlich auf Festigkeit ankommt, sind zum Kleben von Faserstoffen Leim, Kasein und Eiweiß besonders empfehlenswert. Bei anderen Materialien kommen außerdem Wasserglaskitte, Zementarten und Glyzerinbleikitt in Frage Wo es hauptsächlich auf Elastizität ankommt, sind entsprechend zusammengesetzte Kollodium-, Kautschuk- und Harzlosungen, auch olreiche Ölkitte angebracht, wobei sich besonders Kollodium- und Kautschuklosungen auch durch große Säurefestigkeit auszeichnen Wo es auf Wasser- und Gasdichtheit ankommt, sind Kautschukkitte und gegebenenfalls auch Eisenkitte besonders zweckmäßig Wo das Ertragen hoherer Temperaturen wichtig ist, konnen Glyzerinbleikitte, wo es auf das Ertragen von Gluhhitze ankommt, Eisenkitte, in geringerem Maße auch Zementkitte verwendet werden

Prufung und Untersuchung von Kitten und Klebemitteln

Die Prufung der Kitte hat sich vor allen Dingen auf die Festigkeit der Kittung zu erstrecken. Ein wirkliches Bild von der Kittwirkung gibt lediglich der praktische Versuch, der genau in der Weise und mit dem Material angestellt wird, für die man die Kittkraft erfahren will. Die Klebe- oder Kittkraft ist bedeutend vom zu klebenden Material abhängig. Die Bestimmung der Kitt- oder Klebekraft kann in der Weise ausgeführt werden, daß man zwei genau zugeschnittene Stücke kittet, den einen der vereinigten Teile festklemmt und den anderen mit einer Vorrichtung zum Aufhängen einer Wagschale versieht. Nach Erhärtung und Verfestigung der Kittung wird die Wagschale in längeren Zeiträumen mit steigenden Gewichten beschwert, bis die Kittstelle reißt oder bricht. Das Gewicht, das hierfür notig ist, gilt als Maß fur die Klebekraft. Zu berücksichtigen ist die Richtung, in der der Zug der Gewichte wirkt, da ganz verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem der Zug parallel der Vereinigungsfläche oder senkrecht zu ihr wirkt (siehe Abb. 10). Die Richtung, in der man den Zug der Gewichte wirken läßt, wird abhängig von der Beanspruchung, der die Kittung beim praktischen Gebrauch vornehmlich ausgesetzt ist.

Bei Klebemitteln bekommt man oft, aber keineswegs immer, ein gewisses Bild durch die Bestimmung der Viskosität der Lösungen. Je hoher die Viskosität bei gleicher Konzentration ist, um so hoher

pflegt die Klebfähigkeit zu sein. Auch die Verfahren, wie sie in dem Artikel „Leim" geschildert sind, können bei Klebstoffen allgemein verwendet werden, z. B die Tränkung von Papierstreifen mit Klebelösungen und Prüfung der Reißfestigkeit nach erfolgtem Trocknen

Setterberg fand beispielsweise folgende Reißfestigkeit auf diesem Wege:

Papier, ungeleimt	3,50 kg
Papier mit Gummi arabicum	4,69 „
Papier mit Stärkelösung	4,01 „
Papier mit Dextrin	3,56 „

Es ist aber zu bedenken, daß bei dem praktischen Kleben von Stoffen aneinander

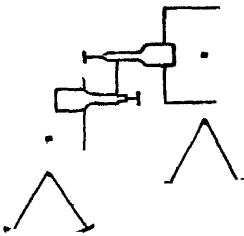


Abb 10 Klebkraftbestimmung

ganz andere Verhältnisse obwalten, als bei der Papiertränkung, so daß derartige Zahlen nur mit großer Vorsicht und Einschränkung zu gebrauchen sind Da, wo es sich um Vergleiche einer Art von Klebemitteln handelt, können solche Versuche eher ein Bild von der Klebewirkung geben. Übrigens ist zu bedenken, wie oben erwähnt, daß von der Beschaffenheit, besonders von dem Oberflächenzustand der Materie die Klebewirkung oft in ebenso hohem Grade abhängig ist, wie von der Beschaffenheit des Klebemittels selbst. Über die Klebkraft von Stärkelösungen gibt die unter Abschnitt „Stärke" in diesem Artikel geschilderte Methode nach Erfahrung des Verfassers ein recht gutes Bild

Untersuchung. Bei der außerordentlichen Verschiedenartigkeit der Kittmischungen ist es nicht wohl möglich, einen für alle gültigen Gang der Analyse anzugeben. Die folgenden Ausführungen sind daher nur als Hinweise zu betrachten, die je nach dem vorliegenden Fall eine Vereinfachung erfahren können oder einer dem jeweiligen Fall angepaßten Erweiterung bedürfen. Zunächst ist auf flüchtige Substanzen und Wassergehalt zu prüfen durch Trocknen des Kittes oder Klebstoffes bei möglichst niedrigen Temperaturen, um Zersetzungen zu vermeiden. Flüssige Klebstoffe und solche pastenförmige, die dem Augenschein nach nur wenig mineralische Bestandteile enthalten, werden zweckmäßig mit einer gewogenen Menge von geglühtem Bimssteinpulver oder Sand gemischt

Der von flüchtigen Bestandteilen befreite Kitt oder Klebstoff wird mit Petroläther und Äther ausgezogen In Lösung gehen Fette, Öle, der größte Teil von Kolophonium, ein Teil von Kopal, gegebenenfalls Elemi und Dammarharz, sowie Mineralöle, auch Paraffin, ferner Wachse Nach Abdampfen des Ätherauszuges können durch Verseifen die unverseifbaren Stoffe (Mineralöle, Harzanteile) von den Fettsäuren getrennt und näher gekennzeichnet werden (s auch Untersuchung der Fette, Öle und Harze unter Fette II, A.

Der Rückstand von der Petrolätherextraktion wird nach kurzem Trocknen mit Wasser ausgekocht. In Lösung gehen Leim, Dextrin, Zucker, Sulfitlauge, Pflanzengummen, Seifen und wasserlösliche anorganische Verbindungen

Ein Teil der wäßrigen Lösung wird mit etwa der dreifachen Menge Alkohol versetzt Es fallen aus Pflanzengummen, Stärke, Dextrin, zum Teil auch Eiweißstoffe und Leim Gelöst bleiben Seife, Zucker und der größte Teil der anorganischen Salze. Die Alkoholfällung wird nach Filtrieren des löslichen Teiles geprüft· Auflösen und Zusatz von Bleiazetat: Pflanzengummen werden gefällt. Sind sie vorhanden, so kann Gummi arabicum und Tragant unterschieden werden durch Fällen mit Alkohol. Bei Anwesenheit von Tragant entsteht fadenartige flockige Fällung, bei Gummi arabicum eine dichte Trübung, die nach Zusatz von einer Spur Salzsäure in eine flockige Fällung übergeht Die übrigen Prüfungen können in der ursprünglichen Lösung angestellt werden. Auch Leim wird durch Versetzen eines Teiles der Lösung mit essigsaurem Natron und Tannin geprüft· bei Gegenwart von Leim: Fällung. Eiweißstoffe werden durch Aufkochen der schwach angesäuerten Lösung gefällt und mit Millons Reagenz nachgewiesen[13] (Lösung von 1 T. Quecksilber in 1 T. rauchender Salpetersäure, verdünnt mit 2 T. Wasser): bei Gegenwart von Eiweiß beim Kochen roter Niederschlag. Gegenwart von Phosphorsäure und Eiweißstoffen spricht für

Kasein. Durch vorsichtiges Zugeben sehr verdünnter Jodlösung kann Dextrin neben Stärke nachgewiesen werden: Zunächst tritt bei Gegenwart von Dextrin eine gelblichbraune oder rote Färbung ein und erst bei weiterem Zusatz tritt die blaue Färbung der Jodstärke hervor. Zucker wird nach Entfernung der Eiweißstoffe durch die Reduktion Fehlingscher Lösung erkannt. Zur Entfernung der Eiweißstoffe durch Kochen darf die Lösung hierbei nur ganz schwach essigsauer gemacht werden, um Hydrolyse von Stärke oder Dextrin zu vermeiden.

Sulfitlauge kann festgestellt werden durch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Entwicklung von schwefliger Säure und Fällung. Die Gegenwart von Seife wird durch Ausäthern der angesäuerten Lösung ermittelt. Bei Gegenwart von Seife bleibt beim Abdampfen des Äthers Fett- oder Harzsäure zurück[14]). Die anorganischen Stoffe werden in der gewöhnlichen Weise untersucht.

Der Rückstand der Wasserextraktion wird mit Äther und Salzsäure behandelt. In den Äther gehen bei Vorhandensein wasserunlöslicher (z. B. Kalzium-) Seifen die Fett- und Harzsäuren über, während in der wäßrigen Lösung sich die an Fettsäure gebundenen Basen befinden und neben den anderen durch die Salzsäure gelösten Mineralstoffe in gewohnter Weise bestimmt werden können. Aus dem Rückstand, der weder in dem Äther, noch in Salzsäure löslich war, werden mittels Azeton Nitrozellulose, Azetylzellulose, sowie freier Schwefel ausgezogen. Durch Abdampfen des Azetons, Verseifen des Rückstandes mit Kalilauge und Prüfung der alkalischen Lösung auf Salpetersäure und Essigsäure kann zwischen Nitro- und Azetylzellulose unterschieden werden[10]).

Der Rückstand von der Azetonextraktion wird mit Pyridin behandelt. In Lösung gehen die Hauptanteile von Asphalt, Teer, Pech, z. T. auch Kautschuk und Guttapercha.

Der Rückstand von der Pyridinextraktion läßt, mit Toluol behandelt, Kautschuk und Guttapercha in Lösung gehen. In der Lösung kann durch Bromierung Kautschuk nachgewiesen werden.

Die auch in Toluol unlöslichen Teile können enthalten: mineralische und pflanzliche Füllstoffe (Pflanzenfaser, Holzmehl u. dgl.). Die Mineralstoffe werden durch Verbrennen der organischen Bestandteile isoliert und in gewöhnlicher Weise näher untersucht. Die Art der organischen Stoffe ist durch Mikroskopieren zu ermitteln. In dem Rückstand können ferner sein: Stärke, Reste unlöslich gewordener Eiweißstoffe. Die letzteren werden durch Kochen des Rückstandes mit Millons Reagenz gekennzeichnet, die Stärke durch Kochen mit Salzsäure und durch Reduktion der durch die Inversion der Stärkelösung entstandenen Dextrose mit Fehlingscher Lösung ermittelt. Zu einer genauen Analyse der Kitt- und Klebmittel können die dem angeführten Gang im wesentlichen entsprechenden, aber weit ausführlicheren Angaben zur Untersuchung von Kunstleder von Lauffmann[15]) zweckdienlich verwendet werden.

Literatur:

Allgemeines

Breuer, Kitte und Klebstoffe (Hannover 1913).
Lehner, Kitte und Klebemittel (Hartlebens Verlag 1909).
Valenta, Klebe- und Verdickungsmittel (Kassel 1884).
Jeep, Anfertigung der Kitte und Klebemittel (Weimar 1895). — Rausch, Kunststoffe **1913**, 63 ff.
Jung, Die Klebstoffe, ihre Verwendung und Verarbeitung in den Papier verarbeitenden Industrien (Dresden 1912).
Schall, Patentliteratur „Kunststoffe" **1917**, 57, Süvern, Chem.-techn. Wchschr. 1919, 254.
Halm, In Gewerbe, Industrie und Haushalt verwendbare Kitte, „Kunststoffe" **1912**, 321. — Stock, Kitte, Einteilung, Herstellung, Verwendung, Seifensieder-Ztg. **1915**, 377, 400. — Schneemann, Seifensieder-Ztg. **1912**, 901, 925.
Besondere Kitte
Riemenkitte: Schall, Gummi-Ztg. **1917**, 339.
Schuhkitte: Andes, Farben-Ztg. **22**, 375 (1917).
Linoleumkitte: Mickisch, Seifensieder-Ztg. **1916**, 1011, Kunststoffe **1915**, 181.
Klebemittel für Papier. Farb.Ztg. **1917**, 275.
Tapeziererkleister: Farb.Ztg. **1917**, 91.
Besondere Hinweise
1. Lindner, Brauerei- und Mälzerei-Kalender **2**, 111 (1888).
2. Lippmann, Polytechn. Journal **169**, 154.
3. Cappenberg, Chem. Ztg. **1910**, 218.
4. Brown u. Heron, Lieb. Ann. **199**, 165 (1879).
5. Preuß, Zeitschr. f. Spiritusind. **34**, 291, (Zentrbl. **1911 II**, 312).
6. Liebermann, Chem. Ztg. **1890**, 655, s. a. Massot, Anleitung zur qualit. Appretur u. Schlichte-Analyse.
7. Razmann, Farb. Ztg. **20**, 639 (1915).
8. S. a. Robatz, Farbenztg. **17**, 2219 (1912).
9. Derselbe, Farbenztg. **21**, 147 (1915).
10. S. a. Lauffmann, Kunststoffe **1917**, 91.
11. Dieterich, Chem. Ztg. 1909 Nr. 39 u. 40.
12. S. a. Robatz, Farbenztg. **20**, 807 (1915).
13. Unterscheidung v. Eiweißstoffen und Kitten s. Steinitzer **1915**, 73, 88.
14. Untersuchung von Harzleim s. a. Mar-

cusson, Chem Rev. Fett. u Harzind 1914 Heft 1.
15. Lauffmann, Kunststoffe **1916,** und Ztschr off Chem. **1918,** Heft 18—20
16 Über Kriegsersatz für Harzleims Heuser, Papierztg. **1916,** 1365.
17. Schmidt, Chem. Ztg **1910,** 1149
18. D R P. 95185, 101399, 101434, 222513, 88114, 91505, 95270, 99509, 104365, 106958
19. D R. P 240832.

H Wolff

Klare s Brennstoffe 5
Klauen s. Horn 2
Klauenöls Fette II, C, 6, Konstanten ebenda II, A
Kleber s Eiweiß 4; Kitte 6.
Klebsand s Steine V, A, 3, a
Klebstoffe s Kitte u Klebstoffe.
Kleesalz s Kaliumoxalate 2
Kleesäure s Oxalsäure
Kleister s. Stärke; Kitte.
Klingstein s. Steine II, J, 22.
Klinker s Steine IV
Klischiermetall s. Legierungen V, B, 3.
Knallquecksilber s Sprengstoffe V, 10.
Knallsignale s Sprengstoffe VI
Knibbel s Steine I, 3.
Knochen s Horn 3
Knochenfett s. Fette II, C, 4
Knochenöl s. Fette II, C, 5, Konstanten ebenda II, A
Knochenschwarz s. Farbstoffe I, 81.
Knopflack s. Harze A, 6.
Knopfmetall s Legierungen I, b, 3; VI
Knoppern s Gerbstoffe 13
Knötel s. Harze A, 3.
Knotenstein s. Steine V, B, 9

Kobalt (franz. und engl. cobalt). Chemisches Element, Metall der Eisengruppe, Atomgewicht 58,97, Zeichen Co. Schmp. 1528°. Dichte 8,718. Ausdehnung durch Wärme linear 0,00001244. Die spez. Wärme ist von —78 bis +15°: 0,0939, von +15 bis 100°: 0,103. Bei 300° zeigt Kobalt eine allotrope Umwandlung.

In seinen *mechanischen Eigenschaften* entspricht das Kobalt im wesentlichen dem Eisen und Nickel, ist aber etwas härter als diese, insbesondere zeigen aus Kobalt gezogene Drähte eine höhere Festigkeit als solche aus Eisen.

Die Farbe des Kobalts entspricht etwa der des Eisens, zeigt aber einen leichten Stich ins Rötliche.

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt $10{,}3 \times 10^4$, der elektrische Widerstand 5,5 Mikrohm/cm. Kobalt ist magnetisierbar, die Magnetisierbarkeit verschwindet bei einer Temperatur von 1090°, eine Beeinträchtigung ist aber bei der Erhitzung schon bei viel geringeren Temperaturen zu erkennen — In der galvanischen Spannungsreihe steht Kobalt neben Nickel, es ist etwas weniger edel als dieses, aber immerhin noch ziemlich galvanisch negativ, so daß es sich noch verhältnismäßig gut auf elektrolytischem Wege niederschlagen läßt und sehr schöne galvanische Niederschläge ergibt, die härter sind, als die aus Nickel

Chemisches Verhalten Von der atmosphärischen Luft, auch von feuchter, wird Kobalt außerordentlich wenig angegriffen, es gleicht in dieser Beziehung dem Nickel und hat aus diesem Grunde während des Krieges als Ersatz für Nickel in galvanischen rostschützenden Überzügen gedient Bei Rotglut tritt an der Luft Oxydation ein In sehr fein verteiltem Zustande — durch Reduktion von Kobaltverbindungen gewonnen — ist das Metall an der Luft selbstentzündlich. Von verd Mineralsäuren wird Kobalt — etwas schwerer als Eisen — angegriffen und zwar löst Salpetersäure sehr schnell, während Salzsäure und Schwefelsäure langsamer angreifen Ammoniak löst bei Luftzutritt das Kobalt langsam auf, dagegen wird es von Kalilauge, Natronlauge und anderen alkalischen Lösungen nicht angegriffen Chlor, Brom, Fluor greifen Kobalt an Kohlenoxyd wird durch Kobalt schon bei Temperaturen von 310° ab zersetzt

Bearbeitbarkeit Kobalt ist zwar etwas härter als Eisen, daher durch Recken etwas schwieriger zu verarbeiten, dagegen ist es infolge dieser Eigenschaft leichter als Eisen mit schneidenden Werkzeugen zu bearbeiten. In seiner Dehnbarkeit entspricht es dem Nickel, soll aber auch häufig — wohl infolge eines Gehaltes an Kohlenstoff — weniger hämmerbar sein als dieses. Ein die Dehnbarkeit ungünstig beeinflussender Oxydgehalt kann unschädlich gemacht werden durch Zusatz von etwa 0,10% Magnesium beim Einschmelzen. Die Verarbeitung des Kobalts durch Formguß oder auch durch Walzen und andere Reckprozesse kommt aber kaum in Frage, da das Metall im reinen Zustande in der Technik wohl nur in der Form galvanisch niedergeschlagener Überzüge vorkommt.

Die Oberfläche von Kobalt- oder mit Kobalt überzogenen Gegenständen läßt sich (wie Nickel) auf Hochglanz polieren.

Verwendung. Das Kobaltmetall im reinen Zustande wird unmittelbar in der Technik wohl nur verwandt als rostschützender Überzug — wie Nickel — für Gegenstände aus Eisen und Stahl. Diese Verwendung datiert auch erst seit dem Kriege 1914/18,

wo in Deutschland infolge des Nickelmangels auf das hier — wenn auch in nicht sehr großen Mengen — vorkommende und gewonnene Metall zurückgegriffen wurde. Kobalt trat daher als Ersatzmetall für Nickel auf. Das Überziehen der Eisengegenstände mit Kobalt geschah auf galvanischem Wege wie das Vernickeln, als Bäder wurden Lösungen von Kobaltsulfat oder Kobaltammonsulfat mit Zusatz von Borsäure empfohlen. — Kobalt wird des weiteren verwendet zur Herstellung von Legierungen, die einen besonders hohen Widerstand gegen den korrodierenden Einfluß von Säuren haben (s. Legierungen) und als Zusatz zum Stahl bei der Herstellung hochwertiger Schnelldrehstähle (s. Stahl und Eisen).

Wirtschaftliches. Kobalt kommt in der Natur in ausbeutungsfähigen Erzen vor in Verbindung mit Arsen (Speißkobalt) und mit Arsen und Schwefel (Glanzkobalt). Diese Erze finden sich und werden ausgebeutet in Deutschland im Erzgebirge, ferner in Ungarn, Schweden. Sehr viel Kobalt wird auch in Kaledonien gewonnen. Die Erze werden in ziemlich komplizierten Prozessen verhüttet, das Grundprinzip ist außer der Anreicherung die Überführung in Oxyd, das dann mit Kohle reduziert wird.

Literatur:

Copaux, Recherches expérimentales sur le cobalt et le nickel, Paris 1905.
Krause, Kohle und Erz **1916**, 580.

E. H. Schulz

Kobaltblau s. Farbstoffe I, 45.
Kobaltfarben s. Kobaltoxyde, -nitrat, -sulfat.
Kobaltgelb s. Farbstoffe I, 46.
Kobaltgrün s. Farbstoffe I, 47; s. a. Kobaltoxyde, -sulfat.
Kobaltlegierungen s. Legierungen II, b.

Kobaltnitrat, lat.: cobaltum nitricum, frz.: nitrate de cobalt; engl.: nitrate of cobalt. Chem. Zus.: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Mol.-Gew. 291,2. CoO: 25,76%, N_2O_5: 37,11%, H_2O: 37,13%. Rote monokline Säulen oder Prismen oder rote Salzmasse vom spez. Gew. 1,83, die an feuchter Luft zerfließlich ist. Schmilzt unter 100° zu einer violettroten Flüssigkeit, die allmählich dick und grün wird und unter Abgabe von nitrosen Gasen in schwarzes Kobaltoxyd übergeht. Lösungswärme in 400 Mol. Wasser: —5,0 kcal.

Volumgewichte der Lösungen in Wasser von 17,5° C (Franz)

Proz.	Vol.-Gew. $Co(NO_3)_2$	Proz.	Vol.-Gew. $Co(NO_3)_2$
5	1,0462	25	1,2538
10	1,0906	30	1,3190
15	1,1378	35	1,3896
20	1,1936	40	1,4662

Bei Zusatz von konz. Salpetersäure zur wässrigen Lösung fällt $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Setzt man zur konz. Kobaltnitratlösung Ammoniak, so fällt basisches Kobaltnitrat aus, das sich im Überschusse von Ammoniak mit weinroter Farbe löst. Aus der Lösung scheiden sich Kristalle von der Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 \cdot 6NH_3 \cdot 2H_2O$ aus. Die mit der Lösung gemachten Schriftzüge werden beim Trocknen des Papieres pfirsichblutrot.

Verwendung: Kobaltnitrat wird in der Glas- und Porzellanmalerei und zur Herstellung von Öl- und Druckfarben verwendet. Es dient zur Herstellung von Thoriumstrümpfen (DRP 120312 u. 138101), in neuerer Zeit zur Fabrikation von Kobaltsikkativen an Stelle von Blei- und Mangansikkativen; Kobaltnitrat dient hauptsächlich zur Herstellung von Kobaltfarben: Kobaltrot wird erhalten durch Glühen von 2—3 T. Kobaltnitrat mit 100 T. Bittersalz. Die Farbe muß vor dem Anreiben mit Öl (Leinöl, das mit Manganborat versetzt ist, oder Mohnöl) auf 100° erhitzt werden (Farbe u. Lack, 1912, 40). Kobaltgelb (Indischgelb, Aureolin), Kaliumkobaltnitrit, durch Fällung einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von Kobaltnitrat mit Kaliumnitrit, es dient für Glas- und Porzellanmalerei und als gelbe Öl- und Aquarellfarbe. Kobaltblau (Thenardsblau, Kobaltultramarin) durch Glühen von Kobaltnitrat mit Tonerde. Coeruleum (Himmelblau) durch Glühen von Kobaltnitrat mit Zinnoxyd. Kobaltnitrat dient ferner zur Herstellung von Kobaltoxyd (Co_2O_3).

Preise. Kobaltnitrat, krist. 1 kg M. 4,10
bei 10 „ „ 3,90

Bezugsquellen. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Werke Schuster u. Wilhelmy AG., Reichenbach (O.-L.); Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover, E. Merck, Darmstadt, Dr. Rickmann u. Rappe, GmbH., Köln-Kalk.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 5, 1.

Über Kobaltfarben und die Methoden ihrer Herstellung Farbe und Lack 1912, 248

Ed. Schenk.

Kobaltoxyde, 1 Kobaltooxyd, Kobaltoxydul; lat cobaltum oxydulatum. Chem. Zus. CoO. Mol.-Gew. 75 Unmagnetisches schweres, samtweiches, graues Pulver vom spez Gew 5,68, das im elektr. Ofen unter Bildung rotlicher Kristalle zusammenschmilzt. Bei starker Hitze bestandig, bei gelindem Gluhen an der Luft wird es zu Kobaltioxyd Co_2O_3 oxydiert Wasserstoff, Kohlenoxyd, Alkalimetalle, sowie Schmelzen von Alkalikarbonaten mit Kohle vor dem Lotrohre reduzieren es zu Metall.

In verdünnten Säuren zu rosagefarbten Salzen loslich Konz. Säuren losen es mit blauer Farbe In Ammoniak und verd Alkalien unloslich In konz. Alkalien mit tiefblauer Farbe löslich

Verwendung: Kobaltoxydul dient zur Herstellung von Kobaltgrun (Rinmanns Grün) durch Gluhen einer Fällung von Kobaltoxydulsalz und Zinksalz mit oder ohne Zusatz von geringen Mengen arseniger Saure und zur Herstellung von Aufglasurfarben

Preis Kobaltoxydul 1 kg M 40,— bis 45,—

Bezugsquelle: Reimbold u Strick, GmbH, Koln a Rh., Gereonshaus, Kgl. Blaufarbwerke, Oberschlema.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb der anorg Chemie 5, 1.

2. Kobaltioxyd, Kobaltoxyd; lat. cobaltum oxydatum; frz.: oxyde de cobalt; engl oxide of cobalt. Chem. Zus.: Co_2O_3. Mol.-Gew. 166. Braunes bis schwarzbraunes Pulver vom spez. Gew. 5,18, das beim Glühen unter Entweichen von Sauerstoff in Co_3O_4 ubergeht. Beim Erhitzen mit Kaliumchlorat entwickelt es bei etwa 250° lebhaft Sauerstoff. Wasserstoff, gasförmiges Ammoniak reduzieren bei etwa 200° zu Kobaltoxyd, bei etwa 250° zu met. Kobalt. Das im Handel erhältliche Kobaltoxyd enthält oft Kobaltooxyd.

Verwendung: Kobaltoxyd dient zur Herstellung von Kobaltverbindungen, zur Darstellung von Sauerstoff durch Erhitzen eines Gemenges von Kobaltoxyd mit Chlorkalk. In der analytischen Chemie zur Untersuchung von Kohlen (Brunck, Z. angew. Ch. 18 (1905) 1560), als Einbrennfarbe zum Blaufärben von Glas und Porzellan, zur Herstellung von Unterglasurfarben, z. B. 10,5 T. Kobaltoxyd und 12,5 T. Aluminiumoxydhydrat werden naß vermahlen, im Scharffeuer gegluht, wieder naß vermahlen, ausgewaschen und getrocknet (Sprechsaal 1911, 383, 735).

Preis: Kobaltoxyd . . % kg M. 750,00

Bezugsquellen Gebruder Borchers, Goslar, Chem. Fabrik Hertigswalde Dr. Müller u. Dr. Jochheim, Sebnitz (Sachsen); Chem. Werke Schuster u Wilhelmy AG., Reichenbach (O-L); Gehe u. Co. AG, Dresden-N; E de Haen, chem Fabrik „List", Seelze vor Hannover, Kgl. Blaufarbwerke, Oberschlema; Nickelaktiengesellschaft vorm. Fleitmann u. Witte, Iserlohn, Dr Rickmann u. Rappe, GmbH, Koln-Kalk

Literatur:

Dammer, Handb der anorg Chemie 3
Gmelin-Kraut, Handb der anorg. Chemie 5, 1.

Ed. Schenk.

Kobaltoxydulphosphat s Farbstoffe I, 48.

Kobaltsilikat, lat cobaltum silicicum. *Chem.Zus*: Co_2SiO_4. Mol.-Gew. 151,4 Blauviolettes Pulver vom spez Gew. 4,63, das durch Salzsäure unter Abscheidung gallertiger Kieselsaure zersetzt wird Bildet in Verbindung mit Alkali ein blaues Glas, Kaliumkobaltsilikat, das nach dem Abschrecken in Wasser, Mahlen und Schlemmen eine schone blaue Farbe darstellt (Smalte). Eine besonders schone blaue Smalte besteht aus 5,7% Kobaltoxyd, 2,7% Bleioxyd, 20,1% Kaliumoxyd, 4,0% Aluminiumoxyd, 1,3% Eisenoxyd, 1,7% Wasser und 63,7% Siliziumdioxyd (A. C. Oudemans, J prakt. Chem 106, 55).

Verwendung: Kobaltsilikat wird als Einbrennfarbe zum Farben von Glas und Porzellan, zum Färben von Papier und als Waschblau (fur weiße Wäsche) verwendet

Preise: Smalteblau, hell . % kg M. 45,00
„ mittel % „ „ 55,00
„ dunkel % „ „ 45,00
Königsblau . . . % „ „ 100,00
Smalte, feinst . . 1 „ „ 6,00

Bezugsquellen: Blaufarbenwerk Pfannenstiel, Aue i. Sa.; Chem. Fabrik Nassovia Dr. Stamm u. Dr. Schalk, Florsheim; Königl. SächsischesBlaufarbenwerk in Oberschlema, Sachsen; G. Siegle u. Co, GmbH, Stuttgart.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg Chemie 3.

Ed. Schenk

Kobaltsulfat, Kobaltvitriol; lat.: cobaltum sulfuricum; frz.: sulfate de cobalt; engl.: sulphate of cobalt. Chem. Zus.: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Mol.-Gew. 281. CoO: 26,68%, SO_3:

28,47 %, H_2O 44,85 %. Luftbeständige, karmoisinrote monokline Kristalle vom spez. Gew 1,924 Schmp. 96—98° C, von schwach stechendem, wenig bitterem und metallischem Geschmack. Spez. Wärme 0,343. Beim Erhitzen werden die Kristalle infolge Wasserverlustes undurchsichtig und rot, beim Glühen beständig. Löslich in 24 T. kalten Wassers Lösungswärme in 800 Mol Wasser —3,6 kcal.

Löslichkeit von Kobaltsulfat in Wasser (Tobler)

Temp.	% $CoSO_4$	Temp	% $CoSO_4$
3	26,2	35	46,3
10	30,5	44	50,4
20	36,4	50	55,2
24	38,9	60	60,4
29	40,0	70	65,7

In Alkohol ist Kobaltsulfat unlöslich. 100 g Methylalkohol lösen bei 18° C 1,04 g $CoSO_4$. Das wasserfreie Salz bildet ein kristallinisches Pulver, das, unter Bildung von $CoSO_4\ 6NH_3$ sehr lebhaft gasförmiges Ammoniak absorbiert. In heißem Wasser leicht löslich Aus der wässrigen Lösung wird durch Eisessig Kobaltsulfat völlig ausgefällt Schriftzüge mit der wässrigen Lösung auf Papier treten beim Erhitzen mit roter Farbe hervor und verschwinden beim Anziehen von Feuchtigkeit wieder.

Verwendung. Kobaltsulfat dient zur Herstellung verschiedener Kobaltfarben wie Thenardsblau, Leidener Blau (Kobaltultramarin; für Tiefblau glüht man 2,5 T. Kobaltsulfat mit 0,3 T Magnesiumsulfat und 25 T. Ammoniumalaun oder man glüht Kobaltsulfat mit Zinnchlorür und Kreide. Coeruleum stellt man her durch Fällung von Natriumstannat mit Kobaltsulfatlösung; es besteht meist aus Kobaltstannat gemischt mit Zinnoxyd und Gips. Kobaltblau erhält man durch Glühen von 1 T. Kobaltsulfat mit 5 T. Ammoniakalaun. Rinmanns Grün oder grünen Zinnober stellt man heraus:

für dunkelgrün: 1 T. $CoSO_4$ mit 5 T. Zinkoxyd,
für grasgrün: 1 T. $CoSO_4$ mit 10 T. Zinkoxyd,
für hellgrasgrün: 1 T. $CoSO_4$ mit 20 T. Zinkoxyd.

Kobaltsulfat dient zur Herstellung von Kobalttrocknern, bes. für schnelltrocknende Anstriche und für Wachstuchfabrikation (V. P. Kraus, Chem. Ztg 1912, 1221), zum Tonen von Silberbildern von Blau bis Reingrün, z. B. für Bleichbad: 40 g Bleinitrat, 60 g Kaliumferrozyanid in 1000 ccm Wasser, für Färbebad 100 g Kobaltsulfat, 300 g Salzsäure in 1000 ccm Wasser Eine neutrale Ammoniumkobaltsulfatlösung dient zur Herstellung von Kobaltniederschlägen auf Metalle (Verkobalten) als für das Verstählen oder Vernickeln von Kupferplatten (Gaiffe, D. Ind Ztg 1879, 294).

Preise Kobaltsulfat, krist 1 kg M. 3,00
Ammoniumkobaltsulfat 1 „ „ 4,50

Bezugsquellen Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39, Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roßler, Frankfurt a M., E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover, Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover, E. Merck, Darmstadt; Dr. Rickmann u Rappe, GmbH, Köln-Kalk, Dr Theodor Schuchardt, Görlitz.

Literatur:

Dammer, Handb der anorg. Chemie 3.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 5, 1.

Ed. Schenk.

Kobaltviolett s Farbstoffe I, 48.
Kobaltvitriol s. Kobaltsulfat.
Kochöle s Harze B.
Kochsalz s. Natriumchlorid.
Kohle s. Kohlenstoff, Brennstoffe; Farbstoffe I, 81.
Kohlehydrate s. Stärke; Zellulose; Zucker.
Kohlendioxyd s. Kohlensäure
Kohlendisulfid s. Schwefelkohlenstoff.
Kohlengalmei s Steine I, 26.
Kohlenlösche s. Brennstoffe 5.

Kohlenoxychlorid: Phosgen, Chlorkohlenoxyd, Karbonylchlorid.
Chemische Zusammensetzung: $COCl_2$.
Molekulargewicht 99. CO: 28,28 %. Cl: 71,72 %.

Farbloses, erstickend riechendes Gas, das leicht verflüssigt wird. Spez. Gew. 1,43 bei 0° C. Sp. + 8,2°.

In Benzol, Toluol und Eisessig ist Phosgen leicht löslich.

Durch Wasser wird es in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt. Diese Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer Temperatur rasch vor sich. Mit absolutem Alkohol bildet Kohlenoxydchlorid Chlorkohlensäureäthylester. Mit Ammoniak bildet sich Harnstoff und Ammoniumchlorid.

Kohlenoxychlorid ist giftig. Durch Zersetzung in der Lunge entsteht Salzsäure, die das Lungengewebe zerstört. Es ruft erschwerte Atmung und Lungenlähmung hervor. Gegenmittel: Sauerstoffeinatmung und sofortige ärztliche Hilfe.

Verwendung: Phosgen dient in der Farbstofftechnik zur Herstellung von Farb-

stoffen, z. B. von Kristallviolett (salzsaures Hexamethyl-p-rosanilin), ferner zur Gewinnung von Tetrachlorkohlenstoff durch Überleiten über erhitzte Knochenkohle, Koks oder Bimsstein (Michalske, Z. angew. Ch 1906, 1775).

Handelsform: Kommt in Stahlflaschen in den Handel. Fassungsraum für 1 kg = 0,8 L. Amtl Prüfungsdruck 30 Atm. Die Prüfung ist alle zwei Jahre zu wiederholen.

Preise: Phosgen,

in Bomben zu 1 kg	M. 14,00
„ „ zu 4 kg	„ 12,00
„ Toluol (20%ige Lösung)	„ 8,00

Bezugsquellen: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chemische Fabrik Bettenhausen GmbH, Bettenhausen bei Cassel; Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, Chem. Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul bei Dresden, E de Haen, chem Fabrik „List", Seelze bei Hannover; C A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof.

Literatur:

Hammer, Chemische Technologie der Neuzeit 1. Ed. Schenk

Kohlenoxyd, Kohlenmonoxyd.

Chemische Zusammensetzung CO.

Molekulargewicht: 28,0, C 42,86, 0 57,14%

Farbloses Gas von schwachem Geruch, in reinem Zustande geruchlos. D_0 und 760 mm = 0,9673. 1 l Kohlenoxyd wiegt bei 0° und 760 mm 1,25025 g. Ausdehnungskoeffizient: 0,0036648. Spez. Wärme zwischen 23° und 99°: 0,2425. Spez. Wärme zwischen 0° und 200° für 1 kg in kcal 0,2466; für 1 cbm in kcal: 0,3082. Verhältnis der spez. Wärmen. 1,428. Relativer Brechungsexponent: 1,1446, absoluter Brechungsexponent 1,000335. Reibungskoeffizient 0,000194. Schallgeschwindigkeit bei 0° 261,6 m/sec Dielektrizitätskonstante bei 0° C und 760 mm Druck, bezogen auf das Vakuum· 1,00069 (Grummach). Bildungswarme aus den Elementen: 30,315 kcal. Kohlenoxyd wird beim Komprimieren unter gleichzeitiger Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit vom Sp. — 193° verdichtet. Schmp. — 207°.

Verflüssigung von Kohlenoxyd bei verschiedenen Drucken und Temperaturen:

Atm.	Temp.	Atm.	Temp.
25,7	— 145,3°	16,1	— 154,4°
23,4	— 147,7	14,8	— 155,7°
21,5	— 148,8°	6,3	— 168,2°
20,4	— 150,0°	4,6	— 172,6°
18,1	— 152,0°	1,0	— 190,0°

Kohlenoxyd ist in Wasser sehr wenig loslich 1 Vol Wasser lost bei 0°: 0,0328 Vol., bei 20° C 0,02311 Vol. Kohlenoxyd. 1 Vol Alkohol absorbiert zwischen 0° und 25° C 0,20443 Vol. Mehr loslich in Petroleum und Anilin. Holzkohle absorbiert bei gewohnl. Temp. das 21,2fache Volumen, Eisen absorbiert bei Rotglut 4,15 Vol. Kohlenoxyd Bei Rotgluhhitze diffundiert Kohlenoxyd durch Eisen und Glas

Kohlenoxyd verbrennt mit schwach blauer Flamme zu Kohlensäure. Die Verbrennung anderer Korper kann Kohlenoxyd jedoch nicht unterhalten Verbrennungswarme bei konstantem Volumen: 67,9 kcal, bei konstantem Druck 68,2 kcal, 1 cbm Kohlenoxyd entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlensäure 3064 kcal, 1 kg: 2403 kcal. Mit Sauerstoff gemischt, explodiert das Gemenge beim Entzunden sehr heftig. Die Explosionsgrenzen liegen bei einem Kohlenoxyd-Luftgemische zwischen 16,6—74,8% Kohlenoxyd und 83,4 bis 25,2% Luft

Kohlenoxyd ist beim Erhitzen auf hohe Temperatur sehr bestandig. Mit Wasserstoff verbrennt es zu Kohlensäure und Wasser. Durch dunkle elektrische Entladungen entstehen nebenbei noch Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd und Ameisensaure Leitet man Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei etwa 190—250° C uber fein verteiltes Nickel als Katalysator, so bildet sich neben Wasser Methan. Mit Schwefeldampf erhitzt, findet Bildung von Kohlenoxysulfid, COS, statt. Mit Chlor uber Platinschwamm oder uber Tierkohle bei etwa 400° geleitet, bildet es Kohlenoxychlorid (Phosgen) Met. Magnesium verbrennt in Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohlenstoff zu Magnesiumoxyd. Met. Eisen scheidet in der Gluhhitze aus Kohlenoxyd Kohlenstoff ab, wobei der sich ausscheidende Kohlenstoff als Eisenkarbid gebunden wird. Beim Überleiten von Kohlenoxyd uber met Nickel bei 100° C entsteht flussiges, farbloses Nickeltetrakarbonyl, $Ni(CO)_4$

Schwefeldioxyd wird von Kohlenoxyd bei heller Rotglut zu Schwefel reduziert. Jodsäure wird bei 60—70° C auch durch stark verdunntes Kohlenoxyd zu Jod reduziert. Beim Überleiten von Kohlenoxyd über Natronkalk entsteht bei 220—230° besonders unter Druck Natriumformiat. Kohlenoxyd wirkt auf viele Metalloxyde reduzierend ein, wobei der sich ausscheidende Kohlenstoff karburierend wirkt. Die Sulfate der Alkalien, sowie die Sulfate von Kalzium, Barium und Magnesium bilden mit Kohlenoxyd in der Gluhhitze neben Kohlensaure und Schwefelwasserstoff die freien Basen. Kaliumpermanganat

wird durch Kohlenoxyd in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung leicht reduziert. Leitet man in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat Kohlenoxyd ein, so findet unter Bildung von Ammoniumnitrat Abscheidung von met. Silber statt. Kohlenoxyd scheidet aus einer Goldchlorürlösung met. Gold, aus einer sauren Palladiumchlorürlösung met. Palladium aus; ein mit Palladiumchlorürlösung befeuchtetes Papier wird daher durch Kohlenoxyd geschwärzt. (Sehr empfindliche Probe, die hauptsächlich auch zum Nachweis von Leuchtgas bei undichten Leitungen dienen kann.) Eine salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert Kohlenoxydgas sehr rasch, weshalb eine solche Lösung zur quantitativen Bestimmung von Kohlenoxyd in Gasgemischen, z. B. Generatorgas, dienen kann. Beim Kochen der Lösung entweicht das Gas wieder.

Kohlenoxyd ist sehr giftig. Es bewirkt Lähmungen, Krämpfe und schließlich den Tod. Mit dem Hämoglobin des Blutes bildet Kohlenoxyd das kristallisierende Kohlenoxydhämoglobin, Karboxyhämoglobin. Dieses wird in den Blutbahnen durch subkutanes Einspritzen von Wasserstoffsuperoxyd in Oxyhämoglobin und Kohlensäure gespalten (P. Spica und G. P. Menegazzi, Berl. Ber. 27. Ref. 272). Bei den Vergiftungen durch Kohlendunst (0,5—5,0 % CO), Leuchtgas, Wassergas, Generatorgas gibt man frische Luft und wendet künstliche Atmung an. Alkoholische Getränke, Riechen von Ammoniak, oder starker Kaffee unterstützen die Sauerstoffatmung. Eventl. ist durch den Arzt Injektion von Kochsalzlösung in die Blutbahn nötig.

Verwendung: Kohlenoxyd dient als wesentlicher Bestandteil von Leuchtgas (6 bis 10 % CO), Wassergas (etwa 41 % CO), Generatorgas (etwa 34 % CO) zu Leucht-, Heizungs-, Betriebs- und Reduktionszwecken, ferner zur Herstellung von Ameisensäure und Formiaten durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck auf gepulvertes Ätznatron oder durch Einleiten von Ätznatronlauge in ein mit Koks gefülltes Gefäß bei 200° und Hindurchleiten von Kohlenoxyd. Ferner zur Herstellung von Phosgen entweder aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Chlor oder durch Einleiten von Kohlenoxyd in Antimontrichlorid. Zur Fabrikation von chemisch reinem Nickel nach dem Verfahren von Mond (DRP. 57320) läßt man Kohlenoxyd unter 100° C auf metallisches bei 350—400° reduziertes Nickel einwirken, wobei Nickeltetrakarbonyl entsteht. Kohlenoxyd dient auch zur Herstellung von Ruß nach Ad. Frank durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalziumkarbid, wobei der Ruß vom gebildeten Kalziumoxyd durch Abschlemmen getrennt wird. Kohlenoxyd als Desinfektionsmittel s. d. 18.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 1, 3.

Ed. Schenk.

Kohlensäure, Kohlendioxyd; lat.: acidum carbonicum; franz.: acide carbonique; engl.: carbonic acid.

Chemische Zusammensetzung: CO_2.

Molekulargewicht: 44,0. C: 27,28 %, O: 72,72 %.

Kohlensäure ist ein farbloses Gas vom spez. Gew. 1,51968. Es schmeckt und riecht ganz schwach säuerlich und wirkt erstickend. 1 l Kohlensäure wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,9768 g.

Dichte der Kohlensäure: Gewicht von 1 ccm in mg bei verschiedenen Drucken und Temperaturen von 10° bis 25° nach Regnault:

t	740	742	746	750	752	756	760	762	766	770
10	1,82438	1,82937	1,83936	1,84934	1,85433	1,86432	1,87430	1,87930	1,88928	1,89926
11	1,81642	1,82139	1,83134	1,84129	1,84626	1,85621	1,86616	1,87113	1,88103	1,89103
12	1,80838	1,81333	1,82324	1,83315	1,83811	1,84802	1,85793	1,86289	1,87280	1,88271
13	1,80037	1,80532	1,81521	1,82510	1,83004	1,83993	1,84982	1,85477	1,86466	1,87455
14	1,79234	1,79728	1,80714	1,81701	1,82194	1,83181	1,84167	1,84661	1,85647	1,86634
15	1,78408	1,78899	1,79880	1,80861	1,81352	1,82333	1,83314	1,83805	1,84786	1,85767
16	1,77590	1,78078	1,79056	1,80034	1,80523	1,81501	1,82479	1,82968	1,83446	1,84924
17	1,76756	1,77243	1,78216	1,79189	1,79676	1,80650	1,81623	1,82110	1,83083	1,84056
18	1,75925	1,76410	1,77381	1,78353	1,78838	1,79809	1,80781	1,81266	1,82237	1,83209
19	1,75078	1,75562	1,76530	1,77498	1,77982	1,78950	1,79917	1,80401	1,81369	1,82337
20	1,74234	1,74716	1,75681	1,76645	1,77127	1,78092	1,79056	1,79538	1,80503	1,81467
21	1,73377	1,73857	1,74818	1,75299	1,76260	1,77221	1,78183	1,78663	1,79624	1,80586
22	1,72512	1,72991	1,73949	1,74428	1,75386	1,76344	1,77302	1,77781	1,78739	1,79697
23	1,71636	1,72114	1,73068	1,73546	1,74501	1,75455	1,76410	1,76888	1,77842	1,78797
24	1,70751	1,71227	1,72178	1,72654	1,73605	1,74556	1,75508	1,75984	1,76935	1,77886
25	1,69854	1,70329	1,71277	1,71751	1,72699	1,73648	1,74596	1,75070	1,76018	1,76967

Spez. Warme zwischen 12° und 214°· bei konstantem Vol.: 0,2169, bei konst. Druck: 0,1813. Verhältnis der spez. Wärmen: 1,339. Warmeleitungsvermogen (Luft = 1). 0,64. Kohlensaure ist ein schlechter Leiter der Elektrizität Dielektrizitätskonstante 1,000492. Schallgeschwindigkeit bei 0°: 261.6 m/sec.

Bildungswärme aus den Elementen· C, O_2 = + 97,65 kcal, aus CO und 0 = + 68,28 kcal, Brechungsindex bei 0° und 760 mm Druck: 1,000449 Kohlensäure diffundiert durch Glas, Kautschuk- oder Graphitplatten. Sie wird von verschiedenen Arten von Kohle absorbiert 1 Volumen besonders bereitete Kokosnußkohle absorbiert bei gewohnlicher Temperatur bis zu 67,7 Vol. Kohlensäure, 1 Vol Holzkohle absorbiert 22,05 Vol., 1 Vol. Tierkohle absorbiert bei + 20° 83,8, bei — 78° C: 568,4 Vol. Kohlensäure. Bei 0° C und 36 atm wird Kohlensäure zu einer sehr dünnen, wasserhellen Flussigkeit verdichtet. Diese besitzt eine Ausdehnbarkeit, die großer ist, als bisher an einem Korper beobachtet wurde. Auch die Zusammendruckbarkeit ist großer, als bei anderen Flussigkeiten. Kritische Temperatur 30,92°, kritischer Druck 73,6 atm Sp. — 78,2° C, Schmp — 57° C.

Spez. Gewicht der flussigen Kohlensaure bei verschiedenen Temperaturen·

Temp.	Spez. Gew.	Temp.	Spez. Gew.
5°	0,922	20°	0,827
10°	0,895	25°	0,783
15°	0,864		

Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure bei 0°: 35,4 atm, bei 15° C: 52,2 atm, bei 30°: 73,8 atm. Brechungsindex bei 15° C: 1,196. Flüssige Kohlensäure ist ein schlechter Leiter der Elektrizität. Relativer Brechungsexponent: 1,5527, absoluter Brechungsexponent 1,000454. Spez. Wärme von 0—200° für 1 kg in kcal: 0,2092; für 1 cbm in kcal: 0,4109. 1 kg entspricht bei 0° und 760 mm Druck 506 l Kohlensäuregas. Erstarrungswärme 0,318 kcal, Verdampfungswärme bei 0° C und 760 mm Druck. 56,2 kcal. Beim Verdampfen der flüssigen Kohlensäure findet eine erhebliche Abkuhlung statt, wobei sich feste Kohlensäure als schneeähnliche Masse bildet, die sich wie Schnee zusammenballen läßt. Spez. Gew. der festen Kohlensäure 1,2. Die Temperatur der festen Kohlensäure bei Atmosphärendruck beträgt — 79° C. Sublimationswärme 142,4 kcal. Feste Kohlensäure mit schwefliger Säure ergibt eine Temperatur von — 82° C, ebenso mit Methylchlorid. Beim Mischen mit Azeton fällt die Temperatur auf — 86°, mit Aldehyd auf — 87°, mit Äther auf — 97° C. Flussige Kohlensäure mischt sich mit Äther in jedem Verhältnis. Eine Mischung beider ergibt bei gewohnlichem Drucke eine Temperatur von — 77° C, bei Luftleere von — 103° C. Flussige Kohlensaure lost sich in Alkohol, bei gewohnlichem Drucke findet eine Abkuhlung auf — 72° C, bei Luftleere auf — 100° C statt.

Kohlensaure ist in Wasser loslich Lösungswarme fur 1 Mol. CO_2 in 1500 Mol. Wasser: 5,88 kcal, Neutralisationswarme H_2CO_3aq + NaOHaq = + 110 kcal, H_2CO_3aq. + 2NaOH/aq. = 202 cal

Loslichkeit von Kohlensaure in Wasser (nach Landolt-Bornstein, Physik.-chem. Tabellen, 1905, 601).

Temp.	Absorptionskoeffizient	100 g Wasser lösen g CO_2
0°	1,713	0,3347
1	1,646	0,3214
2°	1,584	0,3091
3°	1,527	0,2979
4°	1,473	0,2872
5°	1,424	0,2774
6°	1,377	0,2681
7°	1,331	0,2590
8°	1,282	0,2494
9°	1,237	0,2404
10°	1,194	0,2319
11°	1,154	0,2240
12°	1,117	0,2166
13°	1,083	0,2099
14°	1,050	0,2033
15°	1,019	0,1971
16°	0,985	0,1904
17°	0,956	0,1845
18°	0,928	0,1789
19°	0,902	0,1736
20°	0,878	0,1689
21°	0,854	0,1641
22°	0,829	0,1591
23°	0,804	0,1541
24°	0,781	0,1494
25°	0,759	0,1450
26°	0,738	0,1407
27°	0,718	0,1367
28°	0,699	0,1328
29°	0,682	0,1293
30°	0,665	0,1259
35°	0,592	0,1106
40°	0,530	0,0974
45°	0,479	0,0862
50°	0,436	0,0762
60°	0,359	0,0577

Kohlensäure ist leicht loslich in kochsalzhaltigem Wasser. Die Losung in Wasser besitzt saure Eigenschaften. 1 Volumen Alkohol lost bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Kohlensäure:

Temp.	Vol CO_2	Temp.	Vol. CO_2
0°	4,3295	15°	3,1993
5°	3,8908	20°	2,9465
10°	3,5140	25°	2,7558

Gasformige Kohlensäure ist bei hohen Temperaturen sehr beständig. Wasserstoff reduziert bei Rotglut zu Kohlenoxyd, wobei sich zwischen Kohlensäure und Wasserstoff und Kohlenoxyd und Wasser ein Gleichgewichtszustand einstellt Beim Überleiten von Kohlensäure mit Wasserstoff uber fein verteiltes Nickel entsteht Methan. Leitet man ein trockenes Gemenge von Kohlensaure und Chlor uber gluhende Kohlen, so bildet sich Kohlenoxychlorid $COCl_2$. Kohlenstoff reduziert zu Kohlenoxyd. Die Reduktion ist bei einem Überschuß von Kohlenstoff vollstandig. Die untere Temperaturgrenze fur diese Reaktion liegt bei 550° C, wobei eine Wärmebindung von 39,8 kcal eintritt Verbrennungstemperatur von Gemischen von Kohlensaure und Leuchtgas.

Vol. Gas	Vol CO_2	Verbr.-Temp.
1	½	1190°
1	⅓	1170°
1	1	1100°
1	1,5	1020°
1	2	880°
1	3	780°

Die Alkalimetalle reduzieren Kohlensäure unter Bildung von Alkalikarbonaten zu Kohlenstoff. Met Magnesium verbrennt in einer Kohlensaureatmosphare unter starker Lichterscheinung und ebenfalls unter Abscheidung von Kohlenstoff. Aluminium verbrennt zu Aluminiumkarbid, Mangan zu Manganoxydul. Durch rotgluhendes Eisen, Nickel oder Kobalt findet Reduktion zu Kohlenoxyd statt. — Kohlensäure macht aus Hypochloriten, wie Chlorkalk, unterchlorige Säure, aus Zyaniden, wie Kaliumzyanid Blausäure frei.

Kohlensäure ist als Erzeugnis einer vollstandigen Verbrennung nicht brennbar und kann das Brennen der Korper im allgemeinen und auch die Atmung nicht unterhalten. Sie ist im eigentlichen Sinne nicht giftig. Eine Beimengung weniger Prozente Kohlensäure zur Luft wirkt erstickend, weil dadurch die Ausscheidung von Kohlensäure aus der Lunge stark behindert wird. Beim Einatmen von Kohlensaure oder kohlensaurehaltiger Luft entstehen Schwindel, Ohrensausen, Verlust des Bewußtseins und Tod durch Ersticken. Gegenmittel: Entfernung aus der giftigen Atmosphare, kunstliche Atmung und Einblasen von Sauerstoff, kalte Übergießungen. Im Haushalt der Natur besitzt die Kohlensäure eine außerordentliche Bedeutung. Die Pflanzen nehmen im Licht mittels ihrer Chlorophyllkorper die Kohlensaure aus der Luft, die auf 100 Vol. durchschnittlich 0,035 Vol. Kohlensäure enthält, auf. Durch diese Assimilation werden unter Ausscheidung von Sauerstoff die in den Pflanzen enthaltenen kohlenstoffhaltigen organischen Korperstoffe aufgebaut

Verwendung: Kohlensäure dient zur Herstellung von Soda beim Ammoniaksodaprozeß durch Einwirkung eines Gemisches von Kohlensaure und Ammoniak auf eine Kochsalzlosung, von Bikarbonaten, zur Abscheidung des Kalkes im Kalziumsaccharat (J. Weisberg, Z Ver. Zuckerind. 41, 170 und 179), zur Herstellung von Bleiweiß, zur Fabrikation von Salizylsäure durch Einwirkung von Kohlensaure auf Phenolnatrium und langsames Erhitzen auf 220—250° C, zur Herstellung von Ammoniak aus Kalziumzyanamid (Amerik. Pat. 776314) durch Behandlung mit Kohlensäure und Wasser unter Druck bei 100° C, zur Abscheidung von Kasein aus Kuhmilch (Székely, Verh. Ges. Naturf. 1902, II, 626), zum Invertieren von Kohlehydraten (E. Tummely u. O. Vier, Z Vereins f. Zuckerind. 1898, 740) Kohlensaure dient ferner zur Herstellung von Brauselimonaden, von kunstlichen kohlensauren Wassern, Mineralwassern, Kohlensäurebadern, von Schaumweinen, zum Impragnieren und Konservieren von Wein und Bier (zugleich als „Bierpression" zur Beforderung des Bieres in den Leitungen), zum Aufbewahren von Nahrungs- und Genußmitteln, zur Herstellung kunstlichen Eises und zu Kältemischungen, zum Härten von Stahl, zu Feuerlöschzwecken

Flussige Kohlensäure kommt in nahtlosen Stahlflaschen in den Handel. Der erforderliche Gefaßraum für 1 kg Füllung beträgt 1,34 l. Die Flaschen müssen amtlich auf einen Druck von 250 atm geprüft sein. Die amtliche Druckprüfung ist alle 3 Jahre zu wiederholen.

Preise: Kohlensaure flussig in Stahlflaschen zu 10, 20 und 30 kg 1 kg M. 0,10—0,50.

Bezugsquellen. Aktiengesellschaft fur Kohlensäureindustrie, Berlin NW, Schiffbauerdamm, Arienheller Sprudel- und Kohlensaure-Aktiengesellschaft, Arienheller bei Rheinbrohl; Bayerische Kohlensäure und Sauerstoff-Industrie, Regensburg; Bayerische Stickstoff- und Kohlensäurewerke GmbH., Kitzingen; Rudolf Buse, Kohlensäurewerk, Hönningen a. Rh.; Chemische Fabrik Hönningen und vorm. Messing-

werk Reinickendorf R. Seidel A.-G., Honningen a. Rh.; Danziger Kohlensäurewerk GmbH., Danzig; Gewerkschaft Bernhardshall, Salzungen; Kohlensäurefabriken Oster & Co., GmbH., Konigsberg (Preußen) Kohlensäurewerk Burgbrohl GmbH., Burgbrohl a. Rh.; Kohlensäurewerke C. G. Rommenholler A.-G., Berlin NW 7; Rheinische Kohlensäurewerke A.-G., Oberlahnstein, Wurzener Industriegesellschaft mbH., Wurzen; Eyacher Kohlensäureindustrie A.-G., Stuttgart; Frankfurter Kohlensaurewerk der Gewerkschaft Wahle I, Rodelheim bei Frankfurt a. M.; Gothaische Kohlensäurewerke (Sondra-Quelle) A.-G., Berlin SW. 11, Grafenorter Kohlensäureindustrie GmbH., Berlin II; Harburger Kohlensäurewerk Dr. Steinike & Co., Harburg a. d. Elbe; Gebruder Heyl & Co., A.-G., Charlottenburg bei Berlin, Honninger Sprudel GmbH., Honningen a. Rh., Dr. C. Kerstiens, Brohl a. Rh.; Kohlensäurewerk Deutschland A.-G. Hönningen a. Rh.; Kohlensäurewerk Gerolsteiner Sprudel, GmbH., Koln a. Rh., Hansaring; Kohlensäurewerk Hannover GmbH., Rethen a. d. Leine; Kohlensäurewerk Holle in Holle bei Marxgrün; Kohlensäurewerk Oberlahnstein in Oberlahnstein, Kohlensaurewerk Oberspree GmbH. in Berlin-Niederschoneweide, Sächsisch-Schlesische Kohlensäure-Industrie GmbH., Lobau i. Sachsen; Süddeutsches Kohlensäurewerk Obernau GmbH. in Obernau bei Rothenburg a. Neckar; Tonisteiner Sprudel, Brohl a. Rh.; Wurzener Industrie GmbH., Wurzen.

Kohlensäureanlagen baut. G. A. Schütz, Wurzen i. Sachsen.

Literatur:

Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit 1.
Gmelin-Kraut, Handb der anorg. Chemie 1, 3.

Ed Schenk.

Kohlensaure Salze s. Karbonate, z. B. Natriumkarbonat.

Kohlenstoff, lat: carboneum, carbonium, carbonas (von carbo = Kohle), franz.: carbone; engl. carbon.

Chemische Natur: Element, Metalloid. Zeichen C. Atomgewicht 12,00[1]. Über das Molekulargewicht des festen Kohlenstoffs ist, außer daß es verhältnismäßig hoch sein muß, nichts bekannt; der Dampf wird als einatomig angesprochen[2] [2a]. In den chemischen Verbindungen tritt der Kohlenstoff in der Regel vierwertig, selten zwei- oder dreiwertig auf. Die Verbindungen sind so zahlreich und spielen eine so wichtige Rolle, daß sie Gegenstand einer besonderen Wissenschaft, der „organischen Chemie", geworden sind; viele von ihnen finden sich in der lebenden Natur als konstruktives Element und konnen als „Werkstoffe des Lebens" bezeichnet werden. In der Technik wird der Kohlenstoff uberwiegend als Mittel zur Energieerzeugung, als „Brennstoff" verwertet. Die hierzu meist benutzte naturliche Kohle (Braunkohle, Steinkohle usw.) ist nicht elementarer Kohlenstoff, sondern ein Gemenge sehr komplizierter Verbindungen des Kohlenstoffs.

Formen[3]) Mit Sicherheit lassen sich nur zwei chemisch verschiedene (allotrope) Formen unterscheiden 1 Diamant (altdeutsch Ademant; lat: adamas vom Griech. ἀδάμας = hart), regulär kristallisiert mit sog. „aliphatischer" Struktur des Molekuls[3]). — 2 Schwarzer Kohlenstoff, hexagonal (rhomboedrisch-trigonal) mit sog „Benzolstruktur" des Molekuls[3])

Fruher unterschied man zwei Modifikationen des schwarzen Kohlenstoffs: a) Graphit (vom Griech. γράφειν, graphein = schreiben), auch Pottlot (nach dem Chemiker Pott), Wasserblei, Aschblei, Reißblei genannt (lat. plumbago, franz: graphite, plombagine, kis, crayon noir; engl: graphite, plumbago, kish, black lead), abfärbende, eisenschwarze, undeutlich kristallinische (blattrige, strahlige oder schuppige) Massen oder tafelige Blattchen. — b) Amorpher Kohlenstoff (franz.. carbone amorphe, engl.: amorphous carbon) in porosen, schwarzen, amorphen Massen (kohlige Form) oder als feines, schwarzes amorphes Pulver, sog Ruß (franz noire de fumée, noire de lamp; engl. soot, black, lamp black). Neuerdings hat die Rontgenspektroskopie[4]) einwandfrei die Identität dieser beiden Formen ergeben, so daß also der sog. amorphe Kohlenstoff ebenfalls als kristallisiert (trigonal) anzusehen ist. Der schwarze Kohlenstoff tritt in sehr zahlreichen Bildungs- oder Zerteilungsformen auf, welche ohne nachweisbare Grenzen ineinander übergehen[3]). Auch zwischen Graphit und amorphem Kohlenstoff besteht, trotz vielfach betrachtlicher Unterschiede in den Eigenschaften, kein durchgreifender Gegensatz. Sucht man das Charakteristische dieser beiden Bildungsformen genauer zu formulieren oder gar zahlenmäßig festzuhalten, so findet man zunächst schon bei typischen Vertretern beider Formen einen auffälligen Spielraum für den Wert einzelner Eigenschaften. Sonst bezeichnende physikalische Eigenschaften schwanken in weiten Grenzen. Neben Abhängigkeiten von der Vorbehandlung und den Untersuchungsbedingungen finden sich auffällige Nachwirkungen. Das

chemische Verhalten ist fast noch weniger scharf bestimmt. Dieser Spielraum ist nicht als durch mangelhafte Definition der einzelnen Objekte verursacht anzusehen, wenn es auch bei den experimentellen Untersuchungen noch sehr an einer klaren Bezugnahme auf den Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Morphologie fehlt. Als grobe Kennzeichnung morphologischer Unterschiede wird man die Bezeichnungen Graphit und amorpher Kohlenstoff auch weiterhin beibehalten.

Von manchen Forschern ist auch der Graphit in mehrere Modifikationen getrennt worden. So unterschied Luzi Graphit, kristallisierten Graphitit und amorphen Graphitit, Brodie und Stingl blättrigen und amorphen Graphit, Sauer Graphit und Graphitoid, Moissan aufblähbaren (graphite foisonnant) und nicht aufblähbaren (graphite non foisonnant) Graphit, W. A. Roth α- und β-Graphit. Von diesen (auf einzelne Unterschiede im chemischen oder physikalischen Verhalten begründeten) Bezeichnungen deckt sich kaum eine mit einer anderen. Im Handel und in der Praxis hat sich die Unterscheidung kristallisierter (besser blättriger, schuppiger) Graphit und amorpher (besser dichter, erdiger) Graphit vielfach noch erhalten. — Nach Tammann[5]) soll eine, röntgenspektroskopisch von Graphit, bzw. amorphem Kohlenstoff verschiedene schwarze amorphe Kohlenmodifikation (reaktionsfähiger als Zuckerkohle) existieren, die beim Erhitzen von Tetrachlor- (bzw. -brom- oder -jod-) kohlenstoff mit Quecksilber entsteht, ihre D. 2,3—2,5 nimmt mit der Zeit, sowie durch Wasser oder Wasserdampf bis 1,8, durch Erhitzen auf 2100—2300° bis 1,37 ab. Umfassendere Untersuchungen müssen noch nachweisen, ob hier wirklich Allotropie oder ebenfalls nur ein morphologischer Unterschied vorhanden ist. — Im folgenden wird nur der schwarze Kohlenstoff (Graphit und amorpher Kohlenstoff) behandelt. Wegen der erwähnten Unschärfe der Eigenschaften und der morphologischen Formen kann hier nur eine orientierende Übersicht gegeben werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf die vorhandenen Monographien[6]) und die großen Handbücher[7]) verwiesen werden. Verwendung als Farbe s. Farbstoffe I 35 und 81. Natürliche Kohle, Koks, Holzkohle s. Brennstoffe. Diamant s. Steine und Erden I 6.

Vorkommen[7]): Die wichtigsten natürlichen Vorkommen des Graphits sind: Ceylon, Bayern (Passau), Mähren (Iglau), Böhmen, Cumberland (Borrowdale), Schottland, Schweden, Finnland, Sibirien, Nordamerika (Ticonderoga N. Y.). Künstlich hergestellt wird Graphit im elektrischen Ofen nach dem Verfahren von Acheson (sog. Acheson-Graphit). Auch in Eisenhochöfen (Hochofengraphit) kommt er vor. Ferner findet er sich als Bestandteil mancher Legierungen, besonders des Eisens. — Amorpher Kohlenstoff findet sich in der Natur als Schungit, in den Gasretorten als Retortenkohle, fälschlich auch Retortengraphit, sowie Gaskohle genannt (franz. charbon de cornue; engl.: retort coal. Als Gaskohle werden auch Steinkohlen, die beim Erhitzen viel Gas geben, bezeichnet); beide nähern sich in ihrem Verhalten dem Graphit. In besonders fein verteilter Form (Ruß) gewinnt man amorphen Kohlenstoff durch Abscheidung aus leuchtenden Flammen, erhitzten Gasen usw., wie z. B. Kienruß, Ölruß, Naphthalinruß, Anthrazenruß, Azetylenruß. In kohliger Form bildet sich amorpher Kohlenstoff, meist mehr oder weniger stark durch Asche und unvollkommen zersetzte organische Stoffe verunreinigt, bei der Verkohlung zahlreicher organischer Stoffe; die wichtigsten derartigen Verkohlungsprodukte sind Koks (s. Brennstoffe), Holzkohle (neulat.: carbo ligni, carbo tiliae; franz.: charbon de bois; engl. charcoal), Kohle aus Schwammsubstanz (neulat.: carbo spongiae), Zuckerkohle, Tierkohle (neulat.: carbo animalis), Fleischkohle (carbo carnis), Blutkohle (auch Pflanzenblutkohle, carbo sanguinis), Knochenkohle oder (Elfen-) Beinschwarz (neulat.: spodium, franz.: charbon d'os, noire d'ivoire; engl.: bone blacky, ivory black). Auch bei manchen chemischen Reaktionen organischer Stoffe bildet sich (stark verunreinigter) amorpher Kohlenstoff.

Verunreinigungen[7]): Graphit, sowohl natürlicher als künstlicher, auch viele Sorten amorpher Kohlenstoff, enthalten stets eine geringe Menge fester Bestandteile wie Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, welche bei der Verbrennung als Asche zurückbleiben. Unter den flüchtigen Stoffen wurden Wasser, Ammoniak, Wasserstoff, Stickstoff, organische Stoffe nachgewiesen. Durch Ausglühen, wiederholtes Behandeln mit schmelzenden Alkalien, Auskochen mit Säuren (Königswasser, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flußsäure), Erhitzen mit Chlor läßt sich oft eine ziemlich weitgehende Reinigung erzielen. Die reinste Kohle ist Zuckerkohle, welche aus aschefreiem Zucker hergestellt und längere Zeit in trockenem, reinem Chlor auf etwa 1000° erhitzt ist. — Gegenüber den morphologischen Einflüssen tritt der

Einfluß der Verunreinigungen meist sehr zurück.

Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit[7]). Schmelzerscheinungen sind an Glühlampenfäden aus Kohlenstoff und Kohleelektroden häufig beobachtet worden. Die Bestimmung des Schmp., welche nur auf optischem Wege erfolgen kann, begegnet wegen der hohen Temperatur und der bereits starken Dampftension erheblichen Schwierigkeiten. Amorpher Kohlenstoff besitzt nach Berthelot[2]) schon bei 1200 bis 1500° eine merkliche Dampftension. Auch Graphit verflüchtigt sich bei hohen Temperaturen. Ryschkewitsch[8]), der Kohleelektroden eingehend mikroskopisch untersuchte, macht über die Schmelzerscheinungen folgende Angaben: Die erstarrte Kohleschmelze besteht aus reinem weichen Graphit (100 % C) und läßt sich bequem mit dem Messer schneiden; die Schnittfläche ist glatt, metallglänzend, ohne Spur körniger oder schuppiger Struktur. Unter gewöhnlichem Druck ist das Temperaturintervall, in welchem der Kohlenstoff flüssig ist, wahrscheinlich recht klein. — Van Laar[9]) schätzt den Schmp (Tripelpunkt) auf 3600°, den Sp. auf 4900° und den kritischen Punkt auf 7500° bei 2500 atm, dagegen Violle[10]) den Sp auf 3600°, Crookes[11]) den Sp. ebenfalls auf 3600°, den Schmp. auf 4100° bei 16,6 atm und den kritischen Punkt auf 5500° bei 2320 atm. Nach Beobachtungen von Lummer[12]) sublimiert Kohlenstoff unter 1 atm. Druck bei 3900°; in der Nähe dieser Temperatur treten bei geeigneten Bedingungen auch Schmelzerscheinungen auf. Da nach den Beobachtungen Lummers der Schmp. eine anomal starke Abhängigkeit vom Druck zeigen müßte, werden diese Beobachtungen noch vielfach[13]) [14]) angezweifelt. Nach Moissan[15]) werden Schmelzerscheinungen durch schmelzbare Verunreinigungen vorgetäuscht Dampfdruckkurven s. [11]) [2a]). — Amorpher Kohlenstoff geht bei hohen Temperaturen (oberhalb 2200°) allmählich in Graphit über. Dieser Übergang ist nicht als allotrope Umwandlung, sondern als Rekristallisationserscheinung aufzufassen. Diese Graphitierung (in der Technik gelegentlich auch als „Metallisierung" bezeichnet) wird technisch zur Verbesserung von Glühlampenfäden, Dynamobürsten und Elektroden verwertet. Manche Verunreinigungen (Karbide) sollen die Umwandlung in Graphit katalytisch beschleunigen. — Die Überführung von Kohlenstoff in Diamant ist technisch noch ungelöst. Auch die Angaben über die Darstellung mikroskopisch kleiner Diamanten im Laboratorium sind nicht immer einwandfrei[16]). Der Gleichgewichtsdruck von Graphit und Diamant beim absoluten Nullpunkt ist von Bauer[17]) zu 6200 kg berechnet worden; bei geringeren Drucken ist Graphit stabiler. Die Umwandlungsgeschwindigkeit Graphit $\rightleftarrows$ Diamant ist jedenfalls sehr klein[15]), über die Umwandlung vgl. auch[5]) [16]) u. [18]). Entstehung des Diamanten in der Natur und künstliche Darstellung s. [16]), sowie Gmelin-Kraut[7]). Zustandsdiagramm s [13]) [5]).

Dichte[7]) bei gewöhnlicher Temperatur von unreinen natürlichen Graphiten des Handels 1,8—2,7, von reinem, natürlichem oder künstlichem Graphit 2,1—2,35, Retortenkohle 1,88—2,0, Lichtbogenkohle[19]) 1,55 bis 2,37, Azethylenkohle 1,92—2,15, Ruß 1,72—1,79. Amorpher Kohlenstoff mit größerer D als 1,81 gilt als graphithaltig; amorpher Kohlenstoff mit geringerer D nimmt durch Glühen im Chlorstrom, darauf folgendes Pressen und Erhitzen im Vakuum an D bis 1,81 zu. Auf diese Weise behandelte Zuckerkohle hat D^{15}_{4} 1,80. Graphit ändert beim Glühen seine D kaum. Dagegen führt die chemische Reinigung, besonders mit schmelzendem Alkali, und nachfolgendes starkes Pressen (5000 kg/qcm) von Graphiten verschiedener Herkunft (D 1,62—2,6) zu einer konstanten D^{15}_{4} von 2,255[19]). Auch Cohen und Olie jr.[20]) fanden, daß sich die D beim Pressen ändert; reiner im Moissanschen elektrischen Ofen hergestellter Graphit gab ohne weitere Reinigung vor dem Pressen D^{18}_{4} 2,208, nach dem Pressen D^{18}_{4} 2,216, D^{-38}_{4} 2,217, D^{-163}_{4} 2,224. Aufblähbarer Graphit besitzt vor und nach dem Aufblähen (Erhitzen mit rauchender Salpetersäure) die gleiche D.

Linearer Ausdehnungskoeffizient[7]) nach Fizeau von Batongol-Graphit (Sibirien) bei 40° 7,86 × 10^{-6} (Zuwachs für je 1° 0,0101 × 10^{-6}, Verlängerung der Längeneinheit von 0° bis 100° 0,000796), von Gaskohle bei 40° 5,40 × 10^{-6} (Zuwachs für je 1° 0,0110 × 10^{-6}, Verlängerung von 0° bis 100° 0,000551), nach Day und Sosmann[21]) von Acheson-Graphit (0,55—0,0032 t) 10^{-6}, nach Muraoka[19]) von Lichtbogenkohlen 0,32 × 10^{-6} bis 3,0 × 10^{-6}, nach Dewar von Graphit bei — 190° bis + 17° 24,4 × 10^{-6}.

Wärmeleitungskoeffizient (cal/cmsec für je 1°) von Graphit nach Wologdine[23]) 0,0141 (fünfmal größer als bei Tonziegeln), nach Cellier[7]) bei 7° 0,0117, von Retortenkohle nach Weber[7]) bei 0° 0,0103 (fünfzehn mal größer als bei Steinkohle).

Die *spezifische Wärme*[7]) nimmt mit der Temperatur zu, so daß sich die *Atomwärme* mit der Temperatur asymptotisch dem Wert 6 nähert. Die dichteren Bildungsformen

zeigen kleinere Werte für die spez. Wärme; nach Weber Ceylon-Graphit bei — 50,3° 0,1138, bei + 10,8° 0,1604, bei + 201,6° 0,2966, bei 977° 0,4670; nach Behn sibirischer Graphit bei — 186° 0,041; nach Dewar Graphit bei 19° bis 1040° 0,310, französische Gaskohle bei 20° bis 1040° 0,3145 cal.

Sublimationswärme (von Lichtbogenkohle) nach Berechnungen von Fajans[23]) bei 3900° 282 kcal, bei 20° 285 kcal, von van Laar[9]) 215,7 kcal

Verbrennungswärme von α-Graphit 7830 bis 7840, β-Graphit 7856 (Diamant 7869 ± 3), amorphe Kohle 7895—8060, Lichtbogenkohle und Gaskohle 8020 nach W. A. Roth[24]), Azethylenkohle[7]) 7894, Zuckerkohle[7]) 8039,8 cal.

Entzündungstemperatur[7]) von Zuckerkohle ca. 450°, Lampenruß 371—476°. Graphit entzündet sich erst in Sauerstoff bei 665 bis 690°.

Härte[7]) von Graphit 0,5—1 (Mohssche Skala). Auch amorphe Kohle ist meist weich; jedoch sind Retortenkohle und stark gesinterte Kohle (Ruß, Zuckerkohle) sehr hart (ritzen Glas), vermutlich infolge Verunreinigung durch Asche (Bildung von Karborundum?)

Zusammendruckbarkeit (mittlere elastische Volumenänderung durch 1 Megabar = 0,987 atm.) des Graphits 3 × 10^{-6} zwischen 100 und 500 Megabar, da Graphit mit kleinen Poren durchsetzt ist, ist dieser Wert ein Maximalwert. — Graphit ist plastisch weich und biegsam, fließt unter starkem Druck wie eine Flüssigkeit[25]) und nimmt das Aussehen einer geschmolzenen Masse an und läßt sich leicht fein zerteilen.

Gasdichtigkeit[7]): Amorphe Kohle und Graphit sind durchlässig für Gase.

Adsorptionsfähigkeit[7]): Amorpher Kohlenstoff, besonders Holzkohle (Kokosnußkohle) und Knochenkohle, ist ein vorzügliches Adsorptionsmittel für Gase, Dämpfe und Gerüche. Die Adsorptionsfähigkeit wächst mit der Oberfläche (Porosität und zelligen Beschaffenheit), sowie mit sinkender Temperatur. Besonders groß ist die Adsorption bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssiger Luft. Hierauf gründet sich ein Verfahren zur Reinigung von Gasen durch fraktionierte Adsorption[27]) [28]) und zur Erzeugung hoher Vakua[27]) [29]). Bei der Adsorption entwickelt sich Adsorptionswärme. Wärmeentwicklung, sowie adsorbierte Menge sind im allgemeinen um so größer, je höher der Sp. liegt und je größer das Molekulargewicht ist. Durch Erhitzen läßt sich die Kohle meist wieder regenerieren. — Wie Gase, so werden auch gelöste Stoffe (Salze, Farbstoffe usw.) aus Lösungen adsorbiert. Man macht davon Gebrauch zur Reinigung, besonders Entfärbung und Klärung von Flüssigkeiten. Auch negative Adsorption kommt vor, nämlich, wenn die Löslichkeit mit dem Druck sinkt. Häufiger ist die positive Adsorption. Diese steigt mit dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes; besonders stark werden kolloide Stoffe adsorbiert. Die Benutzung von Kohle ist ebenfalls mit einer Wärmeentwicklung verbunden; die Flüssigkeiten erfahren eine Kompression, die einem Druck bis zu 6000 atm entspricht. Graphit wird meist schwer benetzt. — Die Adsorption ist kein chemischer Vorgang (wenn auch gelegentlich sich ein solcher damit verbinden kann), sondern ein physikalischer (eine Kapillaritätserscheinung)

Spektra umfangreiche Literatur s. Gmelin-Kraut[7]).

Elektrisches Verhalten[7]): Der schwarze Kohlenstoff ist ein guter Leiter Die Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur und im allgemeinen auch mit der Dichte stark zu. Durch Graphitierung wird die Leitfähigkeit der amorphen Kohle sehr verbessert. Noch auffälliger ist die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten. Auch starke Nachwirkungen (Alterungserscheinungen) zeigen sich, indem sich der Kohlenstoff (unterhalb der Graphitierungstemperatur) bei höherer Temperatur allmählich in eine besser leitende und bei tieferer Temperatur in eine schlechter leitende Form umwandelt und diesen Zustand nach der Erhitzung bzw. Abkühlung noch einige Zeit beibehält.

Elektrische Leitfähigkeit[7]), reziproker Wert des Widerstandes in Ohm für 1 ccm, von Graphit bei 0° 0,0705 × 10^4 bis 0,385 × 10^4, Gaskohle bei 0° 0,0145 × 10^4 bis 0,0204 × 10^4, Glühlampenfäden bei 18,9° 0,0252 × 10^4, Lampenruß (in Stäbchen gepreßt) bei 12° 0,25 Leitfähigkeit, bezogen auf Silber bei 0° = 100, von Ceylongraphit bei 22° 0,00395 bis 0,0693, von Gaskohle bei 25° 0,0386

Spezifischer elektrischer Widerstand[7]) bei 0° von Graphit 2597 × 10^{-7} bis 14180 × 10^{-7} Gaskohle 4900 × 10^{-7} bis 6900 × 10^{-7}, Lichtbogenkohle[19]) 3686 × 10^{-7} bis 5515 × 10^{-7} Ohm/ccm. Temperaturkoeffizient des Widerstands für Graphit — 5,6 × 10^{-4} bis — 12,8 × 10^{-4}, Gaskohle — 1,8 × 10^{-4} bis — 3,45 × 10^{-4}, Lichtbogenkohle[19]) — 1,56 × 10^{-4} bis — 41,5 × 10^{-4}.

Thermoelektrisches, magnetisches und elektrochemisches Verhalten s. [7]). Graphit ist gegen die übrigen Kohlearten thermoelektrisch negativ. Schwarzer Kohlenstoff ist nur schwach magnetisch (in manchen Fällen diamagnetisch). Die Versuche, Elektrizität direkt aus Kohle zu gewinnen

(Brennstoffelemente) haben noch zu keinem brauchbaren Resultat geführt[30]).

Elektrotechnische Eigenschaften[7]): Die elektrischen Eigenschaften in Verbindung mit der feinen Verteilbarkeit machen den schwarzen Kohlenstoff als leitenden Überzug für galvanoplastische Zwecke; in Verbindung mit der geringeren Härte für Dynamobürsten (an Stelle von Kupferbürsten); in Verbindung mit der relativ geringen chemischen Angreifbarkeit für Elektroden sehr geeignet. Durch Zusätze (Salze) läßt sich die Farbe des elektrischen Bogenlichtes beeinflussen.

Kohleelektroden[31]) werden meist aus gemahlener Retortenkohle unter Zusatz von Anthrazit, Koks und Steinkohlenteer (statt des letzteren auch Sirup und Zuckerlösung) hergestellt (das Mischungsverhältnis wechselt je nach der gewünschten Beschaffenheit), unter starkem Druck geformt und längere Zeit auf 1200—1400° erhitzt, wobei sie ihre flüchtigen Bestandteile verlieren und fest und hart werden. Bei der Elektrolyse sind die Kohleelektroden, besonders als Anode, nicht ganz unzerstörbar. Der Zerfall wird einerseits durch den Aschengehalt (0,3—4,0 %), andererseits durch die Porosität der Kohle oft beschleunigt. Vollständig oder oberflächlich graphitierte Elektroden sind nicht nur den Kohleelektroden, sondern auch den durch Zusammenbacken von losem Graphit hergestellten in mehrfacher Hinsicht, besonders Haltbarkeit und Leitfähigkeit überlegen.

Für *Röntgenstrahlen*[32]) ist der schwarze Kohlenstoff gut durchlässig, so daß man ihn auf diese Weise auf fremde Einschlüsse untersuchen kann. Röntgenspektroskopie s. [4]).

Allgemeines chemisches Verhalten[2]): Die verschiedenen Modifikationen des schwarzen Kohlenstoffs zeigen im allgemeinen nur gradweise chemische Unterschiede. Trotzdem zeigen die typischen Formen zum Teil erhebliche Verschiedenheiten in ihrem chemischen Verhalten. Graphit ist gegen chemische Einflüsse besonders beständig. Demgegenüber zeigen manche amorphe Kohlenstoffsorten, besonders die lockeren porösen Formen starkes Reaktionsvermögen (katalytisches Verhalten).

Schwarzer Kohlenstoff vereinigt sich leicht nur mit Fluor, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Eisen; mit Bor, Silizium und den meisten Metallen erst bei der Temperatur des elektrischen Ofens. Seine Metallverbindungen (mit Fe, Mn, Ni usw.) heißen Karbide; sie werden zum Teil schon durch Wasser zersetzt (z. B. die des K, Na, Li, Ca, Ba, Sr, Al, Mn). Amorpher Kohlenstoff vereinigt sich im elektrischen Flammenbogen mit Wasserstoff direkt zu Azethylen, mit Stickstoff bei elektrischen Entladungen.

In Sauerstoff erhitzt, verbrennt blättriger Graphit noch schwieriger als Diamant, dichter dagegen leichter. In der Glühhitze entzieht amorpher Kohlenstoff den meisten Körpern Sauerstoff. Graphit wird durch starke Oxydationsmittel (Mischung von Salpetersäure und Kaliumchlorat, Brodiesche Reaktion) zu Graphitsäure ($C_{11}H_4O_5$) oder Mellithsäure ($C_{12}H_6O_{12}$) oxydiert. Diese Reaktion wurde früher viel zur Unterscheidung von Graphit und amorphem Kohlenstoff benutzt. Eine scharfe Grenze besteht aber nicht; auch ist die Oxydierbarkeit zu Graphitsäure bei verschiedenen Graphiten recht verschieden, und die entstehenden Produkte variieren merklich nach Aussehen und Zusammensetzung. Amorpher Kohlenstoff wird durch die gleiche Oxydationsmischung in braune, in Wasser lösliche humusartige Stoffe (Berthelot) verwandelt, mit alkalischer Permanganatlösung bildet sich auch hier Mellithsäure. Betr. weitere Einzelheiten über das chemische Verhalten sei auf die überaus zahlreichen Angaben in den großen Handbüchern und Monographien verwiesen[6]) [7]).

Kolloidchemisches Verhalten: Acheson[34]) ist es gelungen, Graphit durch Zerreiben mit 3—6 %iger wäßriger Lösung von Gallusgerbsäure in ein Graphithydrosol überzuführen. Beim Auswaschen mit destilliertem Wasser ist die Gegenwart von freier Kohlensäure zu vermeiden oder etwas Ammoniak zuzusetzen. Das Wasser läßt sich durch Öl verdrängen. Amorpher Kohlenstoff (Ruß) gibt ebenfalls kolloide Lsgg. mit Öl, die aber technisch ohne Bedeutung sind.

Katalytisches Verhalten: Graphit besitzt geringere katalytische Wirksamkeit. So wird z. B. in vielen Fällen die Zerstörung des Eisens durch seinen Graphitgehalt beschleunigt. Stärker ist die katalytische Wirksamkeit des amorphen Kohlenstoffs (sowie der Kohle). Infolge der Absorptionseigenschaften veranlaßt er chemische Reaktionen im Dunkeln, die sonst nur im Sonnenlicht stattfinden (z. B. Bildung von Sulfurylchlorid aus Chlor und Schwefeldioxyd, von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff, von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor). Hierher gehört auch die Katalyse des Zerfalls von Alkohol in Äthylen und Wasser. Die Oxydation vieler Stoffe durch freien Sauerstoff wird durch Kohle beschleunigt. Auch die Darstellung des Wassergases und des Generatorgases aus glühenden Kohlen und Wasserdampf läßt sich als katalytische Reaktion auffassen.

Im allgemeinen werden die katalytischen Eigenschaften von der analogen des Platins übertroffen.

Materialprüfung: Zur Kennzeichnung der verschiedenen Varietäten des schwarzen Kohlenstoffs[36]) können dienen die makroskopische und mikroskopische Untersuchung, das Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech (der Kohlenstoff ist um so schwerer verbrennbar, je graphitischer er ist), die Fähigkeit zur Graphitsäurebildung mit einer Normalmischung von 1 g Kaliumchlorat, 10 ccm konz. Schwefelsäure, 5 ccm konz. Salpetersäure (Brodiesches Reagenz) in der Kälte, Verhalten gegen andere Oxydationsmittel (kochende konz. Salpetersäure), Strich auf Papier, Färbevermögen zwischen den Fingern.

Die Wertbestimmung des Graphits für technische Zwecke geschieht nach Schwarz[37]) durch Schmelzen mit überschüssigem Bleioxyd und Wägung des entstandenen Bleiregulus. Diese Methode ist nach Lunge[38]) sehr genau. — Nach Wittstein (vgl. Lunge[38])) schmilzt man mit einer Mischung von Natrium- und Kaliumkarbonat unter Zusatz von Kalium- oder Natriumhydroxyd, laugt die Schmelze erst mit Wasser, dann mit Salzsäure (D 1,18) gründlich aus, wäscht den Rückstand nochmals gut mit Wasser, trocknet, glüht und wägt ihn als reinen Graphit. In den vereinigten Filtraten lassen sich Kieselsäure, Tonerde Eisenoxyd bestimmen. — Am genauesten ist die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung der feingepulverten Probe im Sauerstoffstrom nach dem für die Elementaranalyse organischer Stoffe üblichen Verfahren. Weitere Methoden, besonders zur Prüfung auf Zusatz von Anthrazit, Steinkohle, Holzkohle, Koks, Ruß s die Literatur und die Monographie nüber Graphit[39]) [40]) u [7]).

Über Wertbestimmung von Entfärbungskohle s. [40a]).

Bearbeitbarkeit und Verwendbarkeit: Acheson-Graphit, sowie Gasretortenkoks lassen sich direkt auf der Drehbank zu Elektroden und Gefäßen jeder Art verarbeiten. Sie sind stark porös, so daß sie nur für Metallschmelzen, nicht für Silikatschmelzen brauchbar sind. Gebr. Siemens & Co. in Lichtenberg bei Berlin ist es gelungen, derartige Gefäße oberflächlich so abzudichten, daß sie selbst für dünnflüssige Silikatschmelzen völlig dicht sind. Gewöhnlich, namentlich für größere Gefäße, wird der Graphit zerkleinert und mit einem tonigen Bindemittel verarbeitet[42]).

Die Reinigung des Graphits[41]) für technische Zwecke ist im allgemeinen nur eine mechanische, da natürliche und künstliche Produkte, die eine chemische Aufbereitung erfordern würden, heute nicht lohnend sind. In Beziehung auf technische Brauchbarkeit sind die mannigfachen natürlichen und künstlichen Graphite sehr voneinander verschieden, und oft erweist sich ein Material mit geringerem Kohlenstoffgehalt für einen bestimmten Zweck besser geeignet als ein Graphit mit weniger Gangart und mehr Kohlenstoff. Ein Material mag den charakteristischen Glanz und die fettigen Eigenschaften besitzen und doch für den einen Zweck zu hart und kristallinisch, für den anderen zu körnig und erdig sein und für den dritten wiederum die Schuppenform zu stark hervortreten lassen Die Feuerbeständigkeit, Menge und Schmelzbarkeit der Asche, Struktur und Fähigkeit, mit anderen Materialien sich zu binden, sind einige der wesentlichsten Gesichtspunkte für die Beurteilung des Graphit in der Pyrotechnik[41])

Für den Handelsgebrauch hat man die alte Einteilung in amorphe, d. h. dichte, und kristallisierte beibehalten. Die dichten Graphite sind in der Natur weiter verbreitet als die kristallinen und weniger wertvoll Sie lassen sich meist nur zum Bestreichen von Gußformen in Metallgießereien (Kupolofen, Gießpfannen), als Ofenschwärze und Ofenputzmittel, für Rostschutz und andere Anstrichmassen, als Beimischungen zu Rohrdichtungen und Eisenkitten usw. verwenden[41]).

Für Schmelztiegel, wie sie für die verschiedenen Metallschmelzverfahren benötigt werden, werden beste Ceylongraphite mit möglichst hohem Kohlenstoffgehalt, gelegentlich auch Passauer Graphit mit soviel feuerfestem plastischem Ton vermischt (1 Teil mit 1—3 Teilen), daß eine Masse entsteht, die nach dem Brennen auch im kalten Zustand die Stand- und Feuerfestigkeit bewahrt Die Größe der Tiegel ist durch die Tragbarkeit (einschließlich Inhalt) beschränkt). Für Messingschmelzen sind feststehende Tiegel, die am Boden abgestochen werden, bis zu 1500 kg Inhalt angefertigt worden. Die durchschnittliche Haltbarkeit im Großbetrieb ist 8—12 Schmelzen; doch halten manche Tiegel bis zu 26 Schmelzen aus. Für metallurgische Probierzwecke werden kleinere Tiegel unter dem Namen Passauer, Ipser Tiegel in den Handel gebracht[41]). Vgl. auch [42]).

Andere Anforderungen stellt die Bleistiftfabrikation. Sie verlangt einen dichten, erdigen und weichen Graphit, wie er z. B. in Sibirien und in Böhmen gefunden wird. Ursprünglich wurden feste Graphite direkt in Stäbe geeigneter Form zersägt. Erst später lernte man Staubabfälle mit Ton als Bindemittel für Bleistifte verwerten. Geringeren Sorten von Bleistiften mischt

man die Reste abgebrauchter Schmelztiegel bei[41]). Weiteres s. Farbstoffe, 35. Graphit Bd. I S 369

Beide Techniken konnen den künstlich hergestellten Graphit nicht verwenden, die Tiegelfabrikation nicht, weil er nicht genugendes Bindevermogen besitzt, die Bleistiftfabrikation nicht, weil er keine Deckkraft besitzt[41]).

Natürliche und kunstliche Graphite stehen dagegen da im Wettbewerb miteinander, wo elektrische Leitfahigkeit verlangt wird, und meist verdient hier der letztere den Vorzug. Feinst gepulverter Graphit dient zum Leitendmachen der Formen in der Galvanoplastik. Wegen der feinen Zerteilbarkeit lassen sich außerordentlich dunne Überzuge herstellen Für elektrische Maschinen werden statt der fruher üblichen Kupferbürsten nur noch Bursten aus Graphit oder graphitierter Kohle benutzt[41]).

Dieselben Graphitsorten dienen ferner als leitende Massen in Akkumulatoren und in Trockenelementen.

Um bei Pulvervorräten etwa entstehende elektrische Ladungen rasch zur Erde abzuleiten und die Bildung gefährlicher Spannung zu vermeiden, hat es sich als zweckmaßig erwiesen, das Pulver durch Rollen in Trommeln mit einer Mischung von Kohlen- und Graphitstaub zu überziehen (oder auch den ganzen aufgestapelten Pulvervorrat mit einer dünnen Schicht Graphit zu bestreichen[41]).

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete ist das der Graphitelektroden; nähere Angaben wurden bereits oben unter den elektrotechnischen Eigenschaften gegeben. Sie bilden ein unschätzbares Hilfsmittel fur die Elektrometallurgie hoher und niedriger Temperaturen, für die Darstellung von Chlor und Lauge aus Kochsalz usw.[41]).

Ein sehr wichtiges noch in Zunahme begriffenes Anwendungsgebiet ist das der Schmierung[43]) schnell und heiß betriebener Lager und Stopfbüchsen oder solcher Maschinenteile, die mit explosiven oder fettlösenden Substanzen in Berührung kommen. Ein Zusatz von weichem Graphit (bis 5 %) zu konsistenten Maschinenfetten bewirkt eine merkliche Ersparnis an Schmiermittel und schont die Lager[42]). Am meisten werden die Lager bei Verwendung des kolloiden Graphits geschont, da er bedeutend weicher als der gewohnliche Graphit ist. Die Acheson-Gesellschaft bringt kolloide Graphitlosungen unter den Bezeichnungen „aquadag", „gredag", „oildag" (dag ist die Abkürzung für deflocculated Acheson Graphite) in den Handel.

Andere Anwendungen sind: als Schleif- und Poliermittel für Messer (Rasiermesser), Putz- und Poliermittel fur Metalle uberhaupt (Metallspiegel, Bleischrott), als elektrischer Widerstand, als Zusatz zu Glasschmelzen.

Poroser amorpher Kohlenstoff dient zur Wasserreinigung, zur Desodorierung (Klosetts), als Wundkissen, zur Entfuselung von Branntwein, zum Klaren und Entfärben, besonders in der Zuckerindustrie; ferner als Tusche, Wichse, Druckerschwärze; weiteres s. Farbstoffe Bd. I S 396.

Wo es sich um hohes Absorptionsvermogen handelt, werden dem amorphen Kohlenstoff meist andere kohlehaltige Stoffe vorgezogen, wie z. B Knochenkohle, Kokosnußkohle, Holzkohle usw. Von Pickles[44]) wird Birkenholzkohlenstaub als Entfärbungsmittel und Ersatz fur Tierkohle empfohlen Graphit wird gelegentlich durch Zusatz von Anthrazit, Koks usw. verfälscht.

Wirtschaftliches[45]). Die Hauptgraphitsorten des Welthandels sind Passauer, amerikanischer, bohmischer oder mährischer, steiermärker, niederosterreichischer italienischer, japanischer und Ceylon-Graphit Auch in Madagaskar, Australien, Neuseeland, Transvaal befinden sich ausgedehnte wertvolle Lager, die aber nicht genügend ausgebeutet werden. Den hochsten Graphitpreis erzielt Ceylon. Madagaskar besitzt einen fast ebenso feinen Graphit, konnte aber bisher nicht so hohe Preise erzielen. Wie alle Rohstoffe in Deutschland, so hat auch der Graphit nach Kriegsausbruch Schwankungen im Preise erfahren, die man fruher fur undenkbar hielt Infolge der unsicheren Graphitbelieferung aus dem Ausland hat die Verwendung der kunstlich erzeugten Graphite während des Krieges zugenommen. Auch die bayerische Graphitindustrie hat sich im Kriege mächtig entwickelt.

Nach der Verwendung unterscheidet der Handel: Elementargraphit für Gießereizwecke, Flockengraphit fur Lager und Stopfbuchsenpackungen, Pudergraphit zum Schmieren, für Galvanoplastik und Elektrotechnik, Graphitemulsion und Kolloidgraphit für Schmierzwecke, Kunstgraphit fur Alkalichloridelektrolyse. Dem „Statist"[46]) zufolge wurde die gesamte Graphitgewinnung vor dem Kriege auf etwas uber 100000 t im Jahr geschätzt. Die Produktion an Graphit wird fur die Zeit vor dem Kriege folgendermaßen angegeben[46]):

Österreich	50017 t
Ceylon	36660 „
Italien	14517 „
Deutschland	13814 „
Japan und Korea	8363 „

Vereinigte Staaten	3835	t
Mexiko	3158	,,
Madagaskar	3011	,,
Frankreich	661	,,
Norwegen	285	,,
Schweden	87	,,
Sudafrika	42	,,

Ungefahr 60% des Graphits der Erde werden fur Tiegel, Farben, Elektroden verwendet. Bedeutende Mengen werden auch fur Schmiermittel verbraucht.

Über amorphe Kohle (Entfarbungskohle, Ruß, galvanische und elektrische Kohle) liegen nur spärliche statistische Angaben vor. Einzelheiten s [47])

Literatur:

1. Atomgewichtskommission, deutsche von 1921. Nach einer Kritik von Moles, Journ. chim phys 15, 51 (1917) und Guye, Ebenda 15, 60 (1917), ist der Wert (12,005) der intern Atomgewichtskommission fehlerhaft und durch 12,001 zu ersetzen.
2. Berthelot, Compt rend 137, 589 (1903); Ann chim phys (8) 2, 185 (1904)
2a Fajans, Z f. Physik 1, 101 (1920); Ber. deutsch. chem Ges 53, 655 (1920)
3. Kohlschutter, Z anorgan. Ch. 105, 35 (1919), vgl auch Kohlschutter und Haenni, Ebenda 105, 139 (1919)
4. Debye und Scherrer, Physik Z. 18, 291 (1917), Nachrichten Ges d. Wiss Gottingen 1917, 180; 1918, 98
5. Tammann, Z. anorgan. Ch. 115, 145 (1921).
6. Escard, Le Charbon et son Industrie. Diamant, graphite, charbons, noirs industriels, houille. Paris 1906 — Wagner, Der Graphit. Berlin 1872. — Weinschenk, Der Graphit, seine wichtigen Vorkommnisse und seine techn. Verwertung, 1898. — Donath, Der Graphit. Wien 1904. — Fitz-Gerald, Künstlicher Graphit. Übers. v. Huth. Halle a S. 1904 — — Haenisch, Der Graphit. Wien u. Leipzig 1911. — Zellner, Die künstlichen Kohlen fur elektrotechnische und elektrochemische Zwecke. Berlin 1903. — Kohler, Die Fabrikation des Rußes und der Schwärze aus Abfallen und Nebenprodukten mit besonderer Berücksichtigung der Entfarbungskohle. 3. Aufl Braunschweig 1912.
7. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der anorgan. Chemie I 3, 472 u. 880 (1911). (Enthalt ziemlich vollständige Literaturangaben.) — Monographische Darstellungen mit umfassenderen Literaturangaben enthalten: Moissan, Traité de chimie minérale II 187 1905). — Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie III 2, 30 (1909). — — Doelter, Handbuch der Mineralchemie I 28 (1912). — Muspratt, Handbuch der technischen Chemie IV, 1230 u. 1519 (1893); Erganzungswerk I 1, 487 (1917). — Zahlenangaben s. Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. 1912.
8. Ryschkewitsch, Z. El. Chem. 27, 57 (1921).
9. Van Laar, Rec. trav. chim. 1920, 647. Vgl. auch [13]).
10. Violle, Compt. rend. 120, 866 (1895).
11. Crookes, Proc. Roy. Soc. (A) 76, 458 (1905).
12. Lummer, Die Verflussigung der Kohle. Braunschweig 1914, bei Vieweg & Sohn. — Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik Berlin 1918, bei R Oldenburg. Vgl. auch [2a]), [13]) u. [14]).
13 van Liempt, Z. anorg Ch. 115, 218 (1921)
14. La Rosa, Gaz. chim. 47, 19 (1918).
15 Moissan in Moissans Traité de chimie minérale II, 233 (1905).
16. Doelter in Doelters Handbuch der Mineralchemie I, 38 (1912).
17 Bauer, Z. anorg Ch 92, 313 (1915).
18. Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I, 180 Braunschweig 1901.
19 Muraoka, Wied Ann 13, 311 (1881).
20. Le Chatelier u Wologdine, Compt. rend 146, 49 (1908).
21 Cohen u. Olie jr., Z physik Ch. 71, 385 (1910)
22. Day und Sosmann, Journ. Ind. and Eng Chem 4, 490 (1912)
23 Wologdine, Sprechsaal 42, 611 (1909); Zentrbl. 1909, II, 2100
24 W. A Roth, Z. El Chem 21, 1 (1915).
25. Threlfall, Trans Chem Soc 93, 1333. — Moissan, Compt rend. 119, 1245 (1894) Zentrbl. 1895, I, 418.
26 Richards, Z physik Ch. 61, 108 (1908).
27 Dewar, Ann chim. phys (8) 3, 5 (1904).
28 Valentiner u Schmidt, Ann. Phys. (4) 18, 189 (1905)
29 Wohl u. Losanitsch, Ber. chem. Ges. 38, 4150 (1905)
30 Weigert in Abeggs Handbuch der anorgan Chemie III, 2, 200 (1909) — De Fodor, Elektrizität direkt aus Kohle. Elektrotechn. Bibliothek Bd 46 (1897). Einige Literaturangaben auch Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie I, 3, 562 (1911)
31. Weigert in Abeggs Handbuch der anorgan. Chemie III, 2, 64 (1909). — Amberg in Doelters Handbuch der Mineralchemie I, 81 (1912). — Zellner s. [6]).
32. Doelter, N Jahrb Mineral. 1896, II, 91.
33. Schulze, Ber. chem. Ges. 1871, 802.
34. Acheson, DRP. 191840; vgl. Doelter, Handb d. Mineralchemie I, 72 (1912).
35. Vgl. auch Woker, Katalyse I 77, 296, 385, 428, 440, 473, 478, 479 (1910).
36. Kohlschütter u. Nägeli, Helvetica chimica acta 4, 45 (1921)
37. Schwarz, Polyt. Centralbl. 1863, 1448.
38. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. Bd. II, 819 (1905).
39. Amberg, Chem. Ztg. 34, 904 (1910).
40. Doelter, Handb d. Mineralchemie I, 58 (1912).
40a. Muspratt, Handb. d Techn. Ch. 4, 1356 (1893).
41. Amberg in Doelters Handb. d. Mineralchemie I, 83 (1912).
42. Groschuff in Stählers Handb. d.

Arbeitsmethoden in der anorg. Ch. II, 1, 289 (1919).
43. Werner, Koll. Z. 7, 161 (1910).
44. Pikles, Chem. News **120**, 301, Zentrbl. **1921**, I, 855.
45. „Farbe und Lack" **1921**, 57. — Axelrad, (Preisentwicklung des Graphits in Deutschland seit 1914) Gießerei-Ztg. **18**, 59 u. 77 (1921). — Putz, (Die bayerische Graphitindustrie) Bayer. Ind.- u. Gewerbebl. **103**, 21 (1917). — Alexander, (Deutscher Graphit) Technologie d Chem.-techn. Industrie **1920**, Nr 16, 2 — Behr, (Graphit u. Graphitersatz) Z. angew. Ch. **1917**, 497 — Muspratt, Ergänzungswerk I, **1**, 512 (1917) Ferner Monographien uber Graphit z. B Haenisch, „Der Graphit". Wien u. Leipzig (1911).
46. Dyes, Intern. Handb. d. Wirtschaftschemie Bd. I Ausg. D. 1921 S. 341. Ferner Chem. Ztg. **1917**, Nr. 83/84.
47. Muspratt, Erganzungswerk I **1**, 523, 542, 548 (1917).

E Groschuff.

Kohlenstoffstähle s. Eisen V, 1.

Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Vierfachchlorkohlenstoff, „Benzinoform"; lat . Carboneum tetrachloratum; frz.: Chlorure de carbone; engl. Chloride of carbon. Chem Zus : CCl_4. Mol.-Gew. 153,8. Entfernt chloroformähnlich riechende farblose, schwere Flussigkeit vom spez. Gew. 1,632. Sp. 76,7°, erstarrt beim Abkuhlen bei —24,7° zu einer kristallinischen Masse. Relativer Brechungsindex 6,05, absoluter Brechungsindex 1,001771. Um 100 l Kohlenstofftetrachlorid zu verdampfen, sind 9800 kcal nötig. Die Dämpfe sind nicht entzundlich. Geschmack scharf, wirkt narkotisch.

In Wasser, verdünntem Alkohol, Glyzerin unloslich Leicht loslich in Azeton, Eisessig, Ölsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Benzin, Petroleum und Anilinol Tetrachlorkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Losungsmittel für Fette, Öle, Harze, Wachs, Ceresin, Spermazeti, Paraffin, Stearin, Gummi, Kautschuk, Guttapercha, Firnis, Kampfer, Naphtalin.

Gegen Säuren und Alkalien ist Kohlenstofftetrachlorid beständig. Mit Wasser unter Druck erhitzt zersetzt es sich zu Kohlendioxyd und Salzsäure. Metalle, besonders Eisen und Kupfer werden in Gegenwart von Wasser angegriffen. Die Apparate sollen daher homogen verbleit oder aus verzinntem Schmiedeeisen bestehen, auch Nickel oder vernickelte Eisengefäße sind gegen feuchten Tetrachlorkohlenstoff beständig.

Verwendung: Tetrachlorkohlenstoff dient als ausgezeichnetes Lösungs- und Extraktionsmittel für Fette und Öle, besonders aus Samen und animalischen Abfällen wie Knochen zur Gewinnung von Knochenfett, es wird ferner verwendet in der Farbenindustrie, in chemischen Wäschereien, besonders auch fur Wollwäschereien, zur Herstellung von Tetrapol, zum Reinigen von Wundrändern (s. a. Desinfektionsmittel 82) an Stelle von Benzin, Äther, Chloroform oder Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Menthol (Apothekerzeitung 32, 384 (1917)) Tetrachlorkohlenstoff dient als Ersatz fur Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, z T auch fur Alkohol und Azeton. Tetrachlorkohlenstoff kommt in Eisen- oder Stahltrommeln in den Handel

Preis Tetrachlorkohlenstoff % kg M 72,00

Bezugsquellen Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a M , E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover, Konigswarter u Ebell, Linden vor Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Margosches, Der Tetrachlorkohlenstoff (Stuttgart 1905).

Ed. Schenk.

Kohlsaatöl s Fette II, B, 12.
Kokolithplatten s. Steine V, A, 2.
Kokosbutter s. Fette II, B, 4.
Kokosfaser s. Textilien A, d, 1; B, III, 14; C, II, 14.
Kokosholz s. Holz VII, 46.
Kokosnußöl s. Fette II, B, 4; Konstanten ebda II, A.
Kokosöl s. ebda.
Koks s. Brennstoffe 2
Kolbenschilffaser s. Textilien A, II, c, 10; B, III, 12; C, II, 12
Kolkothar s. Farbstoffe I, 31; Eisensulfate 2.
Kollagen s. Leim.
Kollerfarbe s. Farbstoffe I, 68.
Kollodiumwolle s. Sprengstoffe V, 2.

Kolloide.

I. *Wesen, Systematik und Erkennung der Kolloide*: Der Begriff „kolloid" ist entlehnt vom lateinischen collum (griech. κόλλα) = Leim, bedeutet also leimähnlich und bezeichnet eine Zustandsform der Materie, für welche die hervortretenden Eigenschaften der Quellbarkeit und Zahflüssigkeit leimartiger Stoffe typisch sind.

Begrundet wurde die Lehre von den Kolloiden vor etwa 60 Jahren durch Thomas Graham, doch finden wir die Erkenntnis ihrer stofflichen Eigenarten schon ausgesprochen zu Beginn des 19. Jahrhunderts in Arbeiten von B. J. Richter und von F. Selmi. In neuerer Zeit

ist gerade dies Forschungsgebiet sehr stark angewachsen seit der Erkenntnis, daß theoretisch jeder Körper unter geeigneten Umständen in Kolloidform auftreten kann; seine systematische Bearbeitung ist, vor allem seit der Erfindung des Ultramikroskops durch H. Siedentopf und R. Zsigmondy, gefördert durch die zahlreichen Arbeiten dieser Forscher u. a. wie Wolfgang Ostwald, The Svedberg, A. Lottermoser, Wo. Pauli, H. Bechhold sowie vieler anderer.

Durch den Begriff „Kolloid" wird also keine bestimmte Substanz gekennzeichnet, sondern lediglich eine allgemeine Zustandsform von gewisser sehr feiner, äußerlich häufig einer Lösung ähnelnder Zerteilung (Dispersion) des Stoffes in einem Medium (Dispersionsmittel), die ihm ganz bestimmte, von seinen sonstigen normalen stofflichen, abweichende Eigenschaften und Wirkungen erteilt, so daß letztere an dies Gebiet bestimmter Größenordnung gebunden sind.

In diesen kolloiden Zustand gehen unter sonst geeigneten Bedingungen die meisten Stoffe über im Gebiet der Teilchengrößen von etwa 0,1 μ bis 1 $\mu\mu$, ohne daß sich jedoch die stofflichen Eigenschaften dabei sprungweise ändern; vielmehr gehen sie ohne festumrissene Grenzwerte kontinuierlich ineinander über. Diese praktische Abgrenzung des kolloiden Zustandskomplexes von den gröberen (grobdispersen) Körperformen einerseits und andererseits von den noch feineren Teilchengrößen der „echten" Lösungen gegenüber diesen „Scheinlösungen" ergibt sich praktisch auch aus der optischen Leistungsfähigkeit der Mikroskopie, da wir Teilchen nicht mehr wahrnehmen können, die kleiner sind als die halbe Wellenlänge des Lichtes. Unter Benutzung mikrophotographischer Methoden und Verwendung kurzwelligen ultravioletten Lichts ergibt sich als äußerste Leistungsfähigkeit mikroskopischer Abbildung ein Wert von etwa $^1/_{10000}$ mm = 0,1 μ, den man sodann willkürlich als Grenzwert zwischen groben Dispersionen und kolloiden Lösungen angenommen hat. Zum Vergleich: feines gehärtetes Filtrierpapier (Schleicher und Schull Nr. 602) hat etwa 1 μ Porendurchmesser.

Die Verhältnisse der Größenordnungen zu den Eigenschaften der Systeme lassen sich durch folgendes Schema (nach Wo. Ostwald) veranschaulichen:

Disperse Systeme

grobe Suspensionen (optisch heterogene Systeme)	kolloide Lösungen	echte, molekulare Lösungen (optisch homogene Systeme)
	zunehmender Dispersitätsgrad →	
	abnehmende Teilchengröße	
Teilchengröße > 0,1 μ	0,1 μ bis 1 $\mu\mu$	< 1 $\mu\mu$
lassen sich durch Papierfilter zurückhalten und sind mikroskopisch auflösbar	laufen durch Filter, können nicht mikroskopisch aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren nicht	laufen durch Filter, können auch ultramikroskopisch nicht wahrgenommen werden, diffundieren und dialysieren.

Demgemäß lassen sich — im Gegensatz zu den grobdispersen Aufschlämmungen — kolloide Lösungen weder durch Absitzenlassen und Zentrifugieren, noch durch feinste Filter von ihrem Dispersionsmittel trennen; wegen dieses mit den molekularen, „echten" Lösungen übereinstimmenden Verhaltens bezeichnete man sie früher auch als „Pseudolösungen". Gewisse, als halbdurchlässig (semipermeabel) bezeichnete Membranen, wie z. B. Schweins- und Fischblase, Pergament, die Zellwände der Pflanzen, halten jedoch vermöge ihrer außerordentlichen Feinporigkeit auch die Kolloide zurück und gestatten nur den echten Lösungen (Kristalloiden) und höchstens noch den allerfeinsten Kolloidteilchen — denn auch hier gibt es Übergangsformen! — den Durchtritt, weshalb man durch diesen, Dialyse genannten Vorgang eine Trennung der beiden Formen herbeiführen kann.

Während selbst mit den schärfsten Vergrößerungen des Mikroskops sich die Einzelteilchen einer Kolloidlösung auch als Trübung meist nicht mehr wahrnehmen lassen, kann man ihre Anwesenheit bereits mit dem unbewaffneten Auge an dem Verlauf eines begrenzten Strahlenbündels von Sonnen- oder Projektionslampenlicht in einer solchen Lösung erkennen, da sie hierbei aufleuchten, genau so wie die feinsten in der Luft schwebenden Staub- oder Rauchteilchen eines nicht zu hellen Zimmers, wenn ein Sonnenstrahlenbündel einfällt (Sonnenstäubchenphänomen); denn auch im letzteren Falle haben wir es meist mit Teilchen kolloider Größenordnung zu tun. Diese Methode zum Nachweis feinster Trübungen wurde bereits

von M. Faraday benutzt und auf demselben optischen Prinzip beruht das Wesen der Ultramikroskopie; letztere ermöglicht also den optischen Nachweis von Einzelteilchen unter Lichtwellengröße.

Mit Beziehung auf kolloide Lösungen wird diese Erscheinung als Tyndalleffekt bezeichnet, und dient als optische Analyse zur Kennzeichnung der meisten Kolloide.

Charakteristisch für Kolloide ist auch die Brownsche Bewegung, eine eigentümliche oszillierende Bewegung der dispersen Einzelteilchen um eine freie Mittellage, die jedoch erst bei Teilchengrößen unter 5 μ erkennbar und nur in einem Dispersionsmittel von hinreichender Beweglichkeit möglich ist. Sie erfolgt aber nicht etwa auf Kosten von Wärme-, Licht-oder elektrischer Energie des Systems oder von chemischen Vorgängen, sondern scheint bei konstanten Bedingungen von ewiger Dauer zu sein, da sie auch bei winzigen Flüssigkeitseinschlüssen in Tausende von Jahren alten Mineralen zu beobachten ist. Ihre Intensität nimmt mit wachsendem Dispersitätsgrad (abnehmender Teilchengröße) zu, entsprechend der kinetischen Gastheorie, deren Gesetze für die Kinetik der Moleküle auch die Brownsche Bewegung der Dispersionen beherrschen.

Typisch für Kolloide ist ferner der Zusammenhang zwischen Dispersitätsgrad und Farbe, indem im kolloiden Dispersitätsgebiet zugleich die größte Farbintensität erreicht wird (Näheres hierüber vgl. Lehrbücher und Sonderarbeiten, besonders von Wo. Ostwald). Für die Mehrzahl der kolloiden Systeme ist ferner charakteristisch eine elektrische Ladung der Teilchen, deren Vorhandensein aus dem Ladungssinn erkennbar wird, sobald man einen elektrischen Strom durch eine solche Lösung schickt, wodurch die Kolloidteilchen gezwungen werden, im elektrischen Felde zu wandern. Diese Erscheinung wird als Elektrophorese bezeichnet. Das Vorzeichen der Ladung ist variabel für ein und dasselbe Kolloid je nach dem Dispersionsmittel. Das Faradaysche Gesetz für die Ionen der Salzlösungen (Elektrolyte) ist jedoch für die Elektrophorese nicht gültig.

Auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften werden durch den Dispersitätsgrad des betr. Kolloids deutlich beeinflußt, wie z. B. die maximale Löslichkeit, der Gefrier- und Schmelzpunkt; so ist die Löslichkeit von flockigem, d. h. nahezu kolloidem Chlorsilber über hundertmal größer als die von körnigem, d. h. grobdispersem Präparate.

Somit ist in erster Linie der spezielle Dispersitätsgrad eines Kolloids das primär Kennzeichnende, und demgemäß der Fundamentalsatz der Kolloidchemie, daß sie nicht die Lehre ist von den Eigenschaften einer Sonderstoffgruppe, sondern von einer Zustandsform, die prinzipiell bei allen Stoffen eintreten kann.

Eine Anschauung von den Größenverhältnissen gibt die Abb. 1.

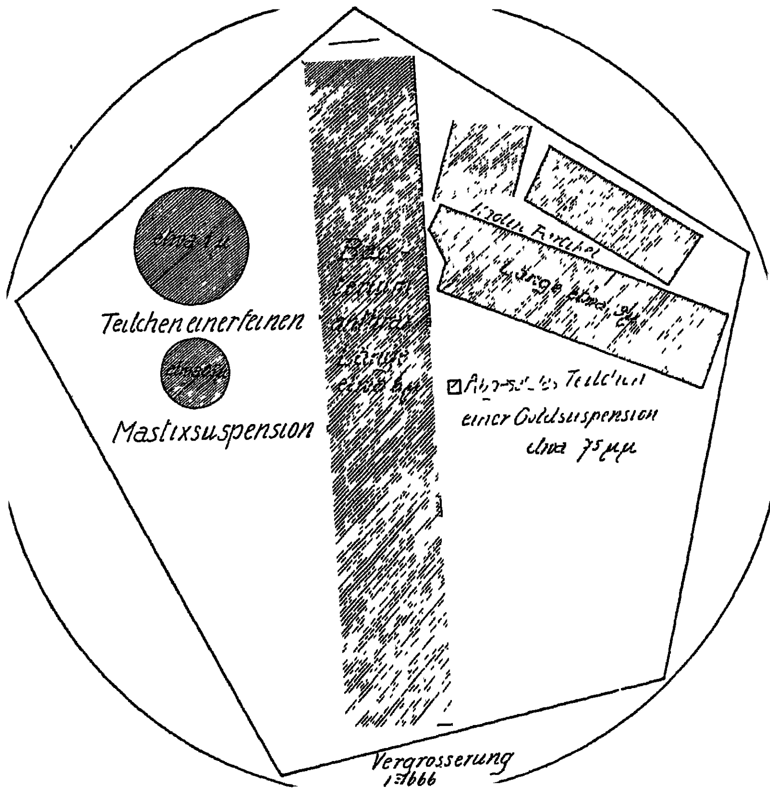
II. *Die Zustandsänderungen der Kolloide.* Maßgebend für die Eigenschaften eines Kolloids ist nächst seiner Stoffart in erster Reihe die Größenordnung der Einzelteilchen, bzw. das Prozentverhältnis der anteiligen Teilchengrößen, da naturgemäß innerhalb einer Kolloidlösung Teilchen der verschiedensten Dimensionen = Dispersitätsgrade nebeneinander vorkommen. Wir müssen daher unterscheiden zwischen Dispersitätsänderungen innerhalb des kolloiden Gebiets und solchen (radikalen) über dasselbe hinaus, wobei es an den Grenzgebieten zum grobdispersen einerseits und zum molekulardispersen Gebiet andererseits zu Änderungen der Energie- und Erscheinungsform des ganzen Systems kommen kann. Teilchenvergröberung (Dispersitätsverringerung) = Übergänge zur grobdispersen Größenordnung benennt man Fällung, Ausflockung, Koagulation. Im nichtkoagulierten Zustand werden kolloide Lösungen auch als Sole (von solutio = Lösung) bezeichnet, und zwar je nach dem Solbildner (Dispersionsmittel) als Hydrosole (Wasser) Alkosole (Alkohol), Ätherosole (Äther) usw., ihre Koagulationsprodukte, d. s. ihre Dispersionsmittel-freien oder -armen Ausscheidungsprodukte, die uns gewöhnlich als flockige, klumpige Massen, Gallerten begegnen, nennt man Gele (von Gelatine, ihrem Prototyp) und zwar der Flüssigkeit entsprechend Hydrogele, Alkogele usw.

Da das kolloide System nicht einem Gleichgewichtszustand entspricht, so tritt dieses Ausflockungsbestreben oft schon von selbst („durch Altern"), durch Erschütterungen, Temperaturveränderungen, bei Zusätzen oder sonstigen Änderungen des Gehalts an Elektrolyten ein.

Den im umgekehrten Sinne einer Teilchenverkleinerung = Dispersitätserhöhung verlaufenden Prozeß bezeichnet man als Peptisation. Je nachdem sich diese Zustandsänderungen nur in einer Richtung vollziehen oder sich auch wieder zurückverwandeln lassen, spricht man von irreversiblen und reversiblen Kolloiden; als Beispiel für erstere sei das lebende Eiweiß, also die Gewebe des tierischen und pflanzlichen Körpers

genannt, dessen Altern in seiner Irreversibilität seinen Grund hat. Reversibel ist z. B. der Tischlerleim, der sich beliebig oft vom flüssigen Hydrosol- in den festen Hydrogelzustand rückwandeln läßt. Diesen beiden großen Zustandsklassen begegnen wir auf allen Gebieten.

Eine weitere wichtige Gruppe von





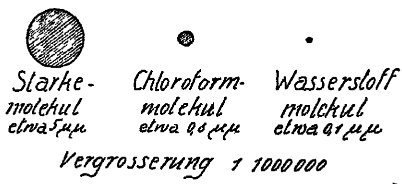


Abb. 1.
Vergleichende Darstellung verschiedener Teilchengroßen nach Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1920, 6 Aufl.

Zustandsänderungen ergibt sich aus der Formart der Kolloidteilchen, d. i der dispersen Phase (im Gegensatz zum Dispersionsmittel) Im Anschluß an die bekannten drei Formarten (Aggregatzustände) der Materie· fest, flüssig, gasförmig, ergeben sich durch diese Kombination und je nach der Formart, in welcher Dispersionsmittel und disperse Phase miteinander zusammentreten, theoretisch folgende neun Möglichkeiten:

(Links steht das Dispersionsmittel, rechts die disperse Phase)

1. fest + fest	4 flüssig + fest	7. gasförmig + fest
2. fest + flüssig	5 flüssig + flüssig	8 gasförmig + flüssig
3. fest + gasförmig	6 flüssig + gasförmig	9 gasförmig + gasförmig,

wobei es für die letztere jedoch kein reales Beispiel gibt, da sich Gase bekanntlich freiwillig vollständig ineinander mischen.

Beispiele sind

1. f + f, sog feste kolloide Lösungen, wie Kohlenstoff in Eisen, farbende Einlagerungen in Edelsteinen, Goldrubinglas
2. f + fl, flüssige Einschlüsse in Mineralien in feinster Verteilung
3. f + g, Gaseinschlüsse in Mineralien (feste Schäume) wie Meerschaum, Bimstein, Lava; Lösungen von Gasen in Metallen, z. B Wasserstoff in Palladium

4., 5 und 6 sind die wichtigsten und häufigsten Kolloidklassen, als deren bekannteste Vertreter genannt seien· Suspensionen (fest in flüssig), Emulsionen (flüssig—flüssig), Schäume (gasförmig in flüssig) Die Unterscheidungsmerkmale der beiden erstgenannten spielten eine Zeitlang in der Kolloidlehre eine gewisse Rolle; typische Suspensionskolloide sind die kolloiden Goldlösungen Als typische Emulsoide seien die Gelatine- und Eiweißlösungen angeführt, für sie ist charakteristisch die große Viskosität, das Schaumbildungsvermögen sowie ihre Fähigkeit zum Gelatinieren und Quellen

7 g + f, Tabakrauch, kondensierende Dämpfe von Metallen, Schwefel, Salmiak; kosmischer Staub.

8. g + fl, in Kondensation begriffener Wasserdampf, atmosphärische Nebel, Wolken

Innerhalb dieser Klassengruppen gibt es Übergänge, die u. a auch von der Temperatur abhängig sind. Die Formartänderung spielt ja überhaupt bei den kolloiden Zustandsänderungen eine große Rolle. Die Phänomene der Gelatinierung und Quellung — Zustandsänderungen unter Erhöhung des Dispersitätsgrades, dem obengenannten Peptisationsvorgang analog —, welche für die Phasen fest—flüssig und flüssig—fest so bedeutungsvoll sind, gehören hierher.

Da nun innerhalb einer kolloiden Lösung die Verteilung der dispersen Phase, der Einzelteilchen, im Volumen des Dispersionsmittels nicht immer gleichmäßig zu sein braucht, sondern an den Grenzflächen infolge der Oberflächenspannung — der von der Oberfläche ausgeübten Energie — Konzentrationsunterschiede gegenüber den inneren Teilchen des Systems auftreten, so kommen wir damit zu einer weiteren Klasse von Zustandsänderungen, deren häufigster Fall die Ansammlung von disperser Phase in den Grenzschichten gegenüber irgendwelchen Grenzflächen das Dispersionsmittel bildet und als Adsorption bezeichnet wird Sie spielt in der Natur ebenfalls eine große Rolle und ihre Intensität ist — außer von Druck, Temperatur und Konzentration der betr. Materie — abhängig von der Größe der adsorbierenden Oberfläche Diese wächst bekanntlich enorm mit zunehmender Zerteilung der Stoffe, wovon nachstehende Tabelle ein Bild gibt

Oberflächenwachstum eines Würfels bei zunehmender dezimaler Zerteilung (nach Wo Ostwald).

Seitenlänge	Anzahl der Würfel	Gesamte Oberfläche
1 cm	1	6 qcm
1 mm	10^3	60 ,,
0,1 mm	10^6	600 ,,
0,01	10^9	6 000 ,,
1 μ	10^{12}	6 qm
0,1 μ	10^{15}	60 ,,
0,01 μ	10^{18}	600 ,,
1 μμ	10^{21}	6 000 ,,
0,1 μμ	10^{24}	60 000 ,,
0,01 μμ	10^{27}	600 000 ,,
0,001 μμ	10^{30}	6 qkm

Diese Zahlen veranschaulichen die enorme Steigerung durch Summierung solcher Oberflächenwirkungen bei hochdispersen Adsorbentien.

Auf die Adsorption als Wirkung der Oberflächenenergie ist auch die Katalyse durch Kolloide, sowie die Quellbarkeit der letzteren zurückzuführen.

Aus den Übergängen und Zusammenhängen zwischen diesen verschiedenen

Gruppen der Änderungen des Dispersitätsgrades, der Formart und der räumlichen Verteilung bei Kolloiden ergibt sich die große für das Kolloidgebiet schlechthin bezeichnende Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, sowie die charakteristische Instabilität der Systeme, die sie ebenso interessant wie verwickelt macht. Für die Kompliziertheit der Lebensvorgänge, die sich ausschließlich im kolloiden Medium abspielen, ergibt sich hieraus die Erklärung.

Kolloidchemische Analyse: Das Handwerkszeug zur analytischen Untersuchung und Erkennung von Kolloiden ergibt sich aus obigen Angaben von selbst: optische Analyse zur Unterscheidung der Kolloidlösungen von wahren Lösungen (Molekulardispersionen) und groben Dispersionen: erstere geben einen Tyndalleffekt, die letzteren erscheinen dem unbewaffneten Auge, besonders in Durchsicht gegen dunklen Hintergrund (schwarzen Samt) meist leicht getrübt, opalisierend oder milchig; genauere Untersuchung durch Ultramikroskop, wodurch die Teilchengröße und Brownsche Bewegung festgestellt werden kann.

Auf Grund des Verhaltens im Dialysator können wir die Kolloide von den Elektrolyten absondern und reinigen. Der Diffusionsvorgang, d. i. das Eindringen von Kristalloiden in Kolloide, wie Gelatine, den die Kolloide nicht geben, weil sie nicht oder nur in sehr geringem Maße ineinander diffundieren können, dient ebenfalls zur Feststellung des Vorliegens von Kolloiden.

Bei Zugabe von Elektrolyten gewisser Art und Konzentration, durch Erhitzen oder Schütteln lassen sich charakteristische Koagulationserscheinungen, besonders leicht in Suspensionskolloiden hervorrufen, während Emulsionskolloide in dieser Hinsicht meist stabiler sind, ja sogar als „Schutzkolloide“ ersteren von ihrer größeren Stabilität mitteilen können. Umgekehrt sind für die letztgenannte Klasse die hohen und von der Temperatur und Konzentration stark abhängigen Viskositätswerte — meßbar durch Viskosimeter verschiedenster Art — analytisch charakteristisch.

Erwähnt seien noch die Kapillaranalyse durch Messung des Aufsteigens (Saughöhe) in Filtrierpapierstreifen, die Beobachtung der Wanderungsrichtung der kolloiden Phase im elektrischen Stromgefälle, Untersuchungen über den Quellungszustand, die Wassergehalte von Gelen usw., doch muß betr. Einzelheiten hier auf die Lehrbücher verwiesen werden.

Der Chemiker begegnet den Kolloiden öfters plötzlich bei analytischen Arbeiten als ungewollter und unliebsamer Schwierigkeit (entstanden bei Nichtinnehaltung chemisch-analytischer Arbeitsbedingungen, unrichtiger Mengenverhältnisse und Temperaturanwendung oder sonstiger Kunstfehler) und zwar in Gestalt von Trübungen, die sich nicht filtrieren lassen wollen und durch das Filter „durchlaufen“ oder von „Schmieren“, die sich nicht zur Kristallisation bringen lassen.

Herstellung kolloider Lösungen (Kolloidsynthese): Wie oben erwähnt, ist theoretisch jeder Stoff — als Element wie als Verbindung — in kolloider Zustandsform denkbar, vorausgesetzt, daß genügend feine Verteilung möglich und ein Dispersionsmittel vorhanden ist, mit dem der betr. Stoff keine „echte Lösung“ gibt, in welchem es also praktisch unlöslich ist. Aus diesem Grunde gibt es z. B. kein Kochsalz-Hydrosol, doch läßt es sich kolloid in gewissen organischen Dispersionsmitteln darstellen.

Sämtliche Darstellungsmethoden für Kolloide erfordern genaue Innehaltung der Versuchsbedingungen. Die älteste besteht darin, daß man eine Metallsalzlösung z. B. Aluminiumchloridlösung bis nahe zur Fällungsgrenze mit Ammoniak neutralisiert und dann hinreichend lange durch eine Membran wie Pergament dialysieren läßt, bis das entstandene Neutralsalz Chlorammon ausdiffundiert ist, in der Pergamentblase bleibt dann das Hydrosol des Aluminiumhydroxyds zurück. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich die Hydrosole der meisten Metallhydroxyde mehr oder weniger leicht darstellen.

Ein anderer Weg zu ihrer Darstellung geht über die Azetatlösungen, welche durch anhaltendes Kochen hydrolysiert werden, oder über die Äthylate durch Verseifung.

Auch die Metallsulfide liefern ziemlich leicht Kolloidlösungen. „Die Elemente selbst sind vielfach durch Reduktion unter geeigneten Versuchsbedingungen kolloid darstellbar, oft unter Zusatz eines Schutzkolloids.“

Durch langdauerndes Kochen in Wasser lassen sich die stark verdünnten Hydrosole von Metallen wie Silber, Blei direkt erhalten, das Blei geht sogar schon bei längerer Berührung mit Wasser, z. B. in Bleirohren, spurenweise in Hydrosolzustand über.

Auf elektrischem Wege haben G. Bredig sowie The Svedberg fast sämtliche Metalle dadurch in Kolloidform überführen können, daß sie in Drahtform als Elektrodenenden angeordnet werden und in einem geeigneten Dispersionsmittel

eine kräftige elektrische Entladung (Lichtbogen) zwischen ihren Polen stattfindet, wobei sie zerstäubt werden und ihre feinsten Teilchen kolloid im Dispersionsmittel suspendiert bleiben. Sehr schön ist diese Erscheinung z. B. beim Gold zu beobachten, wobei aus der Kathode unter ruhigem Zischen des Lichtbogens, je nach Größe der abgeschleuderten Dispersionen, blaue bis purpurrote Wolken von Goldhydrosol hervorschießen. In ähnlicher Weise lassen sich sogar Metalle wie Quecksilber (als Isobutylalkosol) und Kalium (als Äthylätherosol), ja sogar Nichtmetalle wie Selen, Tellur und Minerale wie Magnetit kolloid darstellen, so daß diese elektrische Zerstäubungsmethode sehr vielseitiger Anwendung fähig ist.

Als optisches Verfahren ist die Herstellung von Silberalkosol zu nennen durch Bestrahlung einer Silberplatte unter Alkohol mit einer Heräus-Quarzglas-Quecksilberdampflampe. Auch Röntgenstrahlen bringen ähnliche Wirkungen hervor.

Da für den Kolloidzustand in erster Linie die feinste Zerteilbarkeit eines Körpers Vorbedingung ist, so lassen sich viele spröde (nicht dehnbare) Stoffe auch schon auf rein mechanischem Wege durch anhaltendes Verreiben auf einer Achatschale so fein zerteilen, daß beim Mischen mit entsprechendem Dispersionsmittel Sole entstehen, das gelingt z. B. mit Vanadinsäure, Wolfram-, Titan- und Molybdänsäure.

Die wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie. Seit Begründung der sog. klassischen physikalischen Chemie der molekularen Lösungen ist kein Zweig der ganzen Chemie und Physik so fruchtbar gewesen bezüglich seiner wissenschaftlichen und technischen Anwendbarkeit, wie die Kolloidchemie, deren begriffliche und experimentelle Hilfsmittel auch außerordentlich klärend auf die verschiedensten biologischen, chemischen und technischen Vorgänge mitgewirkt haben. Der Anwendbarkeit auf analytische Arbeiten war schon gedacht worden und es kann hier nur ein ganz kurzer Überblick gegeben werden.

Bezüglich der Biologie und Medizin ist voranzustellen, daß sich alle bekannten Lebenserscheinungen ausschließlich in einem kolloiden System abspielen! Daß der kolloide Zustand eine untrennbare Vorbedingung für das Zustandekommen biologischer Erscheinungen ist. Das Eiweiß, die Lipoide, sind typische Kolloide (Biokolloide), deren charakteristische Zustandsänderungen der Quellung und Schrumpfung durch Wasserbindung und -abgabe unaufhörlich variieren zwischen den Extremen des flüssigen Sols und des festen Gels und so den Lebensvorgang in sich schließen. Die für die Vorgänge im Blute so wichtige Agglutination u. a. Erscheinungen, deren Aufzählung hier viel zu weit führen würde, ist hierbei ebenfalls zu nennen; desgleichen die Probleme der Muskelkontraktion, Wachstumserscheinungen, Befruchtungsvorgänge und der krankhaften entzündlichen Veränderungen (Oedem, Nephritis, Kropf).

Die abgestorbene Zelle ist als ein irreversibles Gel anzusehen.

Zur therapeutischen Behandlung werden gleichfalls eine große Reihe von Substanzen im Kolloidzustand verwendet, z. B. kolloider Schwefel bei Hautkrankheiten, kolloides Quecksilber bei Syphilis, kolloides Nickel bei Genickstarre, um nur wenige Beispiele kolloider Arzneimittel zu nennen.

In der Mineralogie, Geologie und Agrikulturchemie finden wir gleichfalls zahlreiche Kolloidformen: das blaue Steinsalz z. B. ist die kolloide Lösung von Natriummetall in festem Kochsalz und ist auch synthetisch aus beiden Komponenten in gleicher Form darstellbar. Vermutlich sind die Färbungen vieler Mineralien und Edelsteine zurückzuführen auf kleinste Kolloidmengen von „Verunreinigungen", die von dem kolloiden Kieselsäuregel zur Zeit ihrer Genesis adsorbiert sind. Der Opal ist ein Gel der Kieselsäure, der Stilpnosiderit ein solches des Eisenoxyds. Die Achate sind gleichfalls entstanden durch Eindiffundieren von molekulargelösten Stoffen in Mineralgele, wobei dann periodische Niederschlagsbildungen mit in diesen schon vorher gelösten Substanzen eintraten, was sich auch künstlich durch Diffusionsvorgänge in Gelatinegallerte nachahmen läßt. Die Gele des Mineralreiches sind die typischen Produkte von Verwitterungsprozessen. Letztere bilden auch für die Fruchtbarkeit der Ackerkrume die Grundlage; die entstandenen Gelgemische besitzen starkes Adsorptionsvermögen für die in der Bodenlösung kristalloid gelösten Pflanzennährstoffe, die sonst vielfach zu rasch der Auswaschung durch die Tagewasser unterliegen würden. So entsteht z. B. aus der Verwitterung des Feldspats der hochdisperse Kaolinton, aus dem Serpentin der Talk, aus dem Brauneisenstein der gelbe Ocker (der die Gelbfärbung der Lehmböden bewirkt) und aus den Kohlenstoffen der als Humus bezeichnete fruchtbare Komplex. Auf diesem Kolloidgehalt des Ackerbodens beruht also seine Fruchtbarkeit — steriler Sandboden weist nur

Quarzkornergeroll ohne die verkittende kolloide Bindesubstanz auf

Die Deltabildung der Flüsse beruht auf einer Koagulation der von den Flüssen mitgeführten kolloiden Sinkstoffe infolge der ausfällenden Wirkung der Meerwasserelektrolyte bei ihrer Vermischung mit dem salzarmen Flußwasser; hier macht die Natur im größten Maßstabe, was der Kolloidchemiker im Reagenzglas demonstriert

Die Bedeutung der Kolloide für Industrie und Technik Anorganische Kolloide. In der Glasindustrie finden wir z B im echten Rubinglas ein Goldkolloid, entstanden durch Zusatz von Chlorgold zur Glasmasse, rasches Abkühlen und nochmaliges Erhitzen bis zum Erweichen Das im ersten Stadium farblose Glas enthält reduzierte Goldteilchen in feinster Verteilung abgeschieden, noch unterhalb der kolloiden Teilchengröße (als „Submikronen"), während diese beim Erweichungsprozeß bis zu „kolloidsichtbar" werdender Teilchengröße (zu Ultramikronen) heranwachsen Der Goldgehalt eines solchen Rubinglases beträgt nur 0,05 bis 0,06%, die Farbe läuft mit zunehmender Teilchengröße von rosarot über leuchtendpurpur, violett bis blau

Auch andere kolloide Glas- und Mineralfärbungen, wie Kupferrubin, künstliche Edelsteine, lassen sich in ähnlicher Weise herstellen Mit Flußspat hergestelltes Milchglas enthält Fluorkalzium in kolloider Verteilung, auch die Metallglasurfarben sind in gleicher Weise aufzufassen.

Die ganz analogen Herstellungsbedingungen bei der Fabrikation des Ultramarins lassen mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen daß hierbei ein hochdisperses Schwefelkolloid vorliegt

Zur Fabrikation der Silberspiegel dient ein mittels Reduktionsmittel hergestelltes Silbersol, also geht auch hier ein kolloidchemischer Prozeß vor sich

Auch in der Industrie der hydraulischen Bindemittel finden wir typische Kolloide vertreten, denn die Bildbarkeit (Plastizität) des Tons entsteht erst beim „Faulen", d. h durch einen Hydratationsvorgang der Gele und somit eine Herausbildung und Erhöhung der Kolloideigenschaften seiner Komponenten, d i. der Hydroxyde des Siliziums (Kieselsäure), Aluminiums (Tonerde), Eisens und organischer Humussubstanzen. Auch die technisch so wichtigen Abbindungsprozesse der hydraulischen Bindemittel, Zement, Mörtel usw lassen sich nicht restlos „rein chemisch" erklären, sondern es spielen Kolloidprozesse dabei eine große Rolle. Gelbildung und -einlagerung als Kittsubstanz, deren Entwässerungszustand sicher entscheidend für die Festigkeit der Zemente ist. Auch bei der Hydratation des Gipses entsteht zunächst ein gelatinöses Hydrat des Kalziumsulfats, dessen Erhärtung infolge Auskristallisation sekundär erfolgt und sich verlangsamen läßt durch Zusatz von Leim — des Prototyps der Kolloide —, denn dabei bindet letzterer einen Teil des Wassers für sich selbst und gibt ihn erst allmählich wieder an das andere Kolloid zu dessen völliger Erhärtung ab.

Auch die Metallurgie hat aus der kolloidchemischen Betrachtungsweise heraus zahlreiche Aufklärungen und Anregungen erhalten Die Struktur der Legierungen, z B von Eisen und Stahl, bietet bei gleicher chemisch-analytischer Zusammensetzung oft ein ganz verschiedenes Bild je nach ihrer Vorgeschichte d h nach der Entstehung und Aneinanderlagerung der feinsten Teilchen dieser „festen Lösungen", also der Korngrößen Gerade die Kolloidchemie beweist uns ja. wie weitgehend Korngröße und Eigenschaften eines solchen Systems, wie es ja die Legierungen ebenfalls bilden, voneinander abhängen.

Je nachdem der Kohlenstoff im Eisen-Kohlenstoff-System (z B Stahl) als Graphit grobdispers, als Temperkohle feindispers oder als Härtungskohle außerordentlich hochdispers bis molekulardispers, also wohl jedenfalls schon im kolloidmolekularen Grenzgebiet, vorliegt, werden die Gesamteigenschaften des Systems hiervon abhängig

Die Verhältnisse liegen aber hier noch verwickelter. Eisenkarbid (Zementit) tritt in verschiedenen, als Primär-, perlitischer und Anlaß-Zementit bekannten Dispersitätsformen auf, ebenso das reine Eisen (Ferrit). Diese primären Strukturelemente bilden nun Kombinationen (z B die wichtigen Gemische von Ferrit und Zementit), zwischen deren Extremen, wie etwa Martensit und Perlit, vollkommen kontinuierliche Übergangsformen, Zwischenformen zwischen molekularen und grobdispersen Gemischen bestehen. Troostit ist z. B als eine kolloide Lösung von Zementit in Ferrit, Perlit als das koagulierte Zementit-Ferrit-Sol anzusehen

Hier haben wir es jedoch nicht etwa mit den Annahmen einer Kolloidtheorie zu tun, entstanden aus der zwingenden Überlegung, daß bei den Übergängen von den erkennbaren grobdispersen Mischungen zwischen Kohlenstoff und Eisen und den aus bekannten festen Lösungen des ersteren im letzteren notgedrungen keine sprungweisen oder kontinuierlichen Übergänge

vorhanden sein müssen, die also auch das Gebiet kolloider Teilchengröße durchlaufen und deren typischen Erscheinungen unterworfen sein mußten — vielmehr ist es direkt gelungen, diese Zwischenzustände zu fixieren und die den anderen Vorgängen analogen Kolloidreaktionen (Kolloidkern-Kondensation = Anlassen beim Stahl usw.) klarzustellen.

Die zähesten Sehnen der Technik, die Stahldrahtseile, sind wie die Sehnen des menschlichen Körpers kolloide Gebilde (C. *Benedicks*) und ihre Alterungs- und Ermüdungsprozesse sind analog gleichartige innere, irreversible Zustandsänderungen hier in Richtung einer Teilchenvergröberung, dort einer Entquellung, Schrumpfung.

Die *Glühlampenindustrie* bedient sich kolloidförmiger Metalle (Wolfram, Tantal), die sich in diesem Zustande zu feinen Fäden formen lassen. Zur Herstellung dient neuerdings vielfach eine Anätzungsmethode, indem durch wiederholtes wechselndes Behandeln von Metallpulver mit Säuren, Wasser und Alkalien allmählich eine Verfeinerung bis zur kolloiden Teilchengröße erzielt wird.

Kolloider Graphit ist der sog. *Aquadag* und *Oildag* oder *Kollag*, das sind in Wasser bzw. Öl dispergierte Graphite feinster Verteilung mit allen typischen Kolloidmerkmalen, deren große Stabilität gegen Ausflockung durch ein Schutzkolloid (Tannin) erreicht wird und dessen Schmierwirkung parallel mit seiner Dispersitätserhöhung zunimmt.

Die *photographische Industrie* arbeitet ebenfalls mit typischen Kolloiden, den sog. Photohaloiden, das sind Silberhaloide bzw. deren teilweise Reduktionsprodukte, jedenfalls kolloide Silberverbindungen, deren Korngrößen bei der „Reifung" der Bromsilbergelatine — also in Verbindung mit einem anderen, organischen Kolloid — einem Dispersitätsverringerungsvorgang, eine Rolle spielen.

Als *Farbstoffe* finden eine Reihe natürlicher Mineralgele, wie Terra di Siena, Umbra, gelber und roter Ocker Verwendung.

Das führt zu den *organischen Kolloiden*, zu denen eine große Reihe von *Farbstoffen* zu rechnen sind, wie Indigo und die meisten schwarzen Farbstoffe; ferner viele *Tinten*, wie die alten Eisengallustinten, chinesische Tusche. Auch die *Druckfarben* erhalten durch Zumischung von kolloiden Bindemitteln die richtige Konsistenz. Auch viele Reproduktionsverfahren, wie Lichtdruck, Pigmentdruck usw. arbeiten mit Gelatine und anderen Kolloidgemischen.

Unter den organischen Industrien sind besonders die *Färberei* und *Gerberei* spezifische „Kolloidindustrien", beide arbeiten mit kolloidem Substrat, denn sowohl die Textilfasern wie die tierische Haut sind schon nach ihrer Herkunft typische Biogele. Dazu bildet oft (nicht immer) auch noch das Farbbad und die Gerbbrühe eine Kolloidlösung, denn sehr viele Farbstoffe lösen sich kolloid und für die Mehrzahl der organischen Gerbstoffe (Tannin, Rindenextrakte) und der anorganischen (wie Chromhydroxyd, Schwefelbrühe) gilt das gleiche. Es liegt dann also eine Reaktion zwischen zwei oder mehreren Kolloiden vor, falls noch weitere in dieselbe mit einbezogen werden, wie das bei den Beizen- und Lackfärbungen der Fall ist.

Die Vorgänge sind zum Teil außerordentlich verwickelt und daher noch sehr umstritten, die zu ihrer Erklärung aufgestellten verschiedenen elektrischen, mechanischen, chemischen Färbe- und Gerbetheorien brauchen nicht notgedrungen im Gegensatz zueinander oder zur kolloidchemischen Adsorptionstheorie zu stehen, denn sowohl die elektrischen Ladungsverschiedenheiten zwischen Substrat und Adsorbens, die Oberflächenspannung wie die „rein chemische Verwandtschaft" können als Energiequellen für diese Prozesse, sowie für die Fixierung auf der Faser oder Haut nebeneinander in Betracht kommen. Sicher ist aber, daß die für die kolloiden Zustandsformen gültigen Gesetze (wie Koagulation und Dehydratation) auch hier ihre Rolle spielen für die technisch wertvollen Eigenschaften der Endprodukte.

Die reine Zellulose im allgemeinen Sinne ist ein typisches Gel mit allen charakteristischen Kolloideigenschaften: ultramikroskopische Struktur, Quellungsvermögen, Lösbarkeit als Sol von starker Viskosität und Wiederausfällbarkeit. Pergament und mercerisierte Baumwolle entstehen durch Quellung von Filterpapier bzw. Baumwolle in Säuren oder Alkalien mit folgendem Auswaschen, wobei die entstandenen Änderungen des Dispersitätszustandes irreversibel bestehen bleiben. Zur Herstellung von *Kunstfasern*, *künstlicher Seide*, *plastischen Massen* dienen bekanntlich Zellulosederivate, von denen z. B. Natronzellulose in Schwefelkohlenstoff zur Lösung gebracht als *Viskose* bezeichnet wird, deren Benennung schon auf die ausgesprochene Zähflüssigkeit als das Charakteristikum hydratisierter Emulsionskolloide hindeutet. Die verschiedenen inneren Zustandsänderungen (Reifen, Koagulieren, Quellbarkeit,

Altern, Brüchigwerden des Fadens) dieser Gele an Hand der verschiedenen Fabrikationsverfahren zeigen uns eine ganze Reihe kolloidchemischer Phänomene.

Von den plastischen (Kolloid-) Massen, deren Zahl und Patentliteratur heute schon beträchtlich ist, seien nur erwähnt der älteste Vertreter dieser Klasse, das Zelluloid — eine feste Lösung von Zellulose und Kampfer — sowie das Zellon, ein Azetylzelluloseester.

Andere Plastika, zwar ganz anderen Ursprungs, jedoch ebenfalls Kolloidgele, sind z. B. das Galalit, ein koaguliertes und gegenüber Quellung tunlichst irreversibel gemachtes Kasein, ferner das Bakelit, ein Kondensationsprodukt von Phenolen in Gegenwart von Alkali und Formaldehyd, das in allen Stadien der Quellung zwischen gallertartig und spröde darstellbar ist.

Die plastischen Massen leiten uns zu dem „Edelplastikum" Kautschuk, dessen Industrie von der Gewinnung des Ausgangsmaterials bis zum fertigen Endprodukt auf kolloidchemischen Prozessen beruht. Der Kautschuk ist bekanntlich in dem Milchsaft (Latex) vieler Pflanzen in Form von feinsten zähflüssigen Tröpfchen im Gelzustande emulgiert in einem eiweißhaltigen wäßrigen Serum, in ähnlicher Weise wie die Fettkügelchen in der Milch enthalten. Das Eiweiß spielt wahrscheinlich die Rolle des Schutzkolloids und ist auch sonst später für den „Nerv" des Kautschuks von Bedeutung.

Die durch verschiedene Koagulationsmittel ausgeflockten Kautschukkügelchen erleiden durch den „Vulkanisation" genannten Adsorptionsprozeß mit Schwefel (z. B. in Form von Chlorschwefel), dessen Natur noch strittig ist, kolloide Zustandsänderungen, deren Endresultat jedenfalls wohl eine Dispersitätsverringerung, eine Polymerisation oder Koagulation des Gemisches darstellt und wodurch die technischen Eigenschaften entwickelt werden.

Neuerdings findet auch eine Vulkanisation mittels ultravioletten Lichtes (strahlender Energie) Anwendung, dessen fällende Wirkung auf andere Kolloide oben bereits erwähnt war.

Der synthetische Kautschuk entsteht durch Polymerisation von Kohlenwasserstoffen (z. B. Isopren) mit Übergangsstadien von viskosen Flüssigkeiten bis zu hartem krümeligen Produkt.

Die Seifenindustrie wendet gleichfalls kolloidchemische Methoden an. Die fettsauren Salze werden aus der fertig gekochten, zweiphasigen kolloiden Seifenlösung als hydratisierte Emulsoide durch Aussalzen auskoaguliert. Als Fällungsmittel werden in das porige Seifengel vielfach andere billige kolloide Stoffe, wie Kartoffelstärke, Wasserglas „hineingepackt".

Die Industrien der Stärke, der Klebe-, Kitt- und Appreturmittel sind gleichfalls mit kolloidchemischen Prozessen durchsetzt. Beim Leimen und Kitten ist die auf der Teilchengröße beruhende Plastizität das ausschlaggebende Merkmal.

Auch in der Nahrungsmittelindustrie begegnen wir interessanten Kolloiden, so wird z. B. durch den Kolloidgehalt des Biers seine Schaumfähigkeit, Haltbarkeit und Vollmundigkeit bestimmt.

Das Brotbacken beruht auf der Bildung von Stärkegallerten bestimmter Struktur und Hydratation, das Altbackenwerden auf inneren Zustandsänderungen dieses Stärkegels verbunden mit Dehydratation. Die Kochkunst kann geradezu eine kolloidchemische Kunst genannt werden (Wo. Ostwald).

Die Abwasserreinigung führt uns auf die Verwendung von Kolloiden als Diaphragmen und Filter vermöge des zelligen Baues (der „Wabenstruktur") von Gelen, welche die im Kolloidzustand befindlichen Schwemm- und Schmutzstoffe zurückhalten, das Wasser und darin gelöste Salze jedoch durchlassen. Andererseits wird das Aufsaugevermögen vieler Kolloide und ihre Quellbarkeit weit über ihre Porengröße hinaus benützt, z. B. bei der Herstellung von Trockenelementen, zur Beseitigung von Fäkalien (Torfmull). In ähnlicher Weise werden benutzt Gelatine und Agar-Agar zum Klären, Sägemehl, Zellulose, Fließpapier, Kieselsäuregel, kolloides Eisen- und Tonerdehydrat sowie zusammengesetzte zeolithartige Silikate (Permutite) als Klärmittel für Trüben und Abwässer, deren suspendierte Schmutzstoffe sogar bis zu 50% des festen Rückstandes sich in kolloidem Zustande befinden.

Die technische Anwendung und weitere Anwendbarkeit ist mit diesen genannten Beispielen noch lange nicht erschöpft und ständig in Zunahme begriffen.

Literatur:

(Bei der sehr großen Anzahl von kolloidchemischen Veröffentlichungen können hier nur größere Arbeiten und Lehrbücher aufgeführt werden.)

Arndt, K., Die Bedeutung der Kolloide für die Technik, Dresden 1920.

Bayliss, W. M., Das Wesen der Enzymwirkung. Deutsch von K. Schorr, Dresden 1910.

Bechhold, H., Die Kolloide in Biologie und Medizin, Dresden 1920.

Bemmelen, J. M. van, Die Adsorption.

Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Adsorption Herausg. von Wa Ostwald, Dresden 1910 Gedenkboek, Redaktion von W. P. Jorissen, Helder 1910

Brehm, H, Boden und Pflanze. Deutsche Ausgabe und Erweiterung von E J. Russel, Soil condition and plant growth, Dresden u Leipzig 1914

Bredig, G, Anorganische Fermente, Leipzig 1901

Bütschli, O, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898

Cassuto, L, Der kolloide Zustand der Materie Deutsch von J. Matula, Dresden u. Leipzig 1913

Doelter, C, Das Radium und die Farben Dresden 1910

Ehrenberg, P, Die Kolloide in Landwirtschaft und Forstwirtschaft, Dresden u. Leipzig 1918, 2. Aufl.

Fischer, M H., Das Ödem, deutsch von Wo Ostwald und K Schorr, Dresden 1910

Freundlich, H, Kapillarchemie und Physiologie, Dresden u Leipzig 1914

Gaidukow, N, Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie in der Biologie und Medizin, Jena 1910

Gürtler, Handbuch der Metallographie, Berlin 1913

Handovsky, H Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweißkörper, Dresden 1911; Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner, Dresden 1921

Heimstädt, O, Apparate und Arbeitsmethoden der Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung, Stuttgart 1915.

Herzog, A, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden, Dresden 1910.

Hober, R, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, Leipzig und Berlin 1914.

Keisermann, S., Der Portlandzement, seine Hydratbildung und Konstitution, Dresden 1910.

Kolloid-Zeitschrift, Kolloidchemische Beihefte, herausgeg. von Wo. Ostwald, Verlag Th Steinkopff, Dresden u. Leipzig, Zentralorgan f. d Chemie u Industrie der Kolloide

Lea, Carey W, Kolloides Silber und die Photohaloide, deutsch von Luppo-Cramer, Dresden 1908

Lehmann, O, Flüssige Kristalle, Leipzig 1906

Leimdorfer, J, Beiträge zur Technologie der Seife auf kolloidchemischer Grundlage, Dresden 1911.

Liesegang, R. E, Die Achate, Dresden u. Leipzig 1915 Geologische Diffusionen, Dresden 1913. Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens, Dresden 1909.

Lottermoser, A, Anorganische Kolloide, Sammlung chem-techn. Vorträge, Stuttgart 1901.

Luppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1913.

Mecklenburg, W., Die Untersuchung von trüben Lösungen Die Naturwissenschaften 1915, Heft 25

Michaelis, W., Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel, Dresden 1909

Michaelis, M. L, Dynamik der Oberflächen, Dresden 1909

Müller, A, Allgemeine Chemie der Kolloide, Leipzig 1907.

Neuner, Fr, Fortschritte in der Gerbereichemie, Dresden 1911.

Odén, S, Der kolloide Schwefel, Upsala 1913.

Ostwald, Wo, Grundriß der Kolloidchemie, 6 Aufl., Dresden 1921. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, Dresden u Leipzig, 6 Aufl 1920 Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 1920

Pauli, Wo, Kolloidchemische Studien am Eiweiß, Dresden 1908 Kolloidchemie der Muskelkontraktion, Dresden u Leipzig 1912

Pelet-Jolivet, L, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910

Perrin, J, Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, deutsch von J. Donau, Dresden u Leipzig 1910 Die Atome, deutsch von A Lottermoser, Dresden u Leipzig, 2 Aufl. 1919

Pöschl, V, Einführung in die Kolloidchemie, Dresden u Leipzig 1919

Procter, H., Kolloidchemie u Gerberei in J W van Bemmelens Gedenkboek, Helder 1910

Samec, M, Studien über Pflanzenkolloide Dresden 1911/1920.

Schröder, J von, Zur Kenntnis des Gerbprozesses, Dresden 1909

Siedentopf, H, und Zsigmondy, R., Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung, Druckschrift „Mikro 229" von Carl Zeiß, Jena 1918

Svedberg, The, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, 2. Aufl, Dresden 1919 Die Existenz der Moleküle, Dresden 1912

Szillard, B, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie, Dresden 1908.

Wegelin, E, Über die Herstellung kolloider Lösungen durch mechanische Zerteilung, Koll Zschr 14, 65, 1914

Weimarn, P. P. von, Grundzüge der Dispersoidchemie Die Lehre von den Zuständen der Materie, Dresden u Leipzig 1914.

Wiegner, G, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung, Dresden u Leipzig 1918

Zsigmondy, R, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905. H. Brehm.

Kölner Braun, — Erde, — Umbra s Farbstoffe I, 19.

Kolophonium s Harze A, 7

Kolzaöl s Fette II, B, 12

Komet (Alaungips) s. Steine V, A, 2

Kompositionsfolie s. Zinn

Kompoundfette s Fette I, 11.

Kompressoröle s Fette I, 10.

Kondensit s Plastische Massen 7

Könensche Decken s Steine V, C.

Konfektant s. Desinfektionsmittel 102.

Konglomerate s Steine II, J, 30

Königsblau s. Farbstoffe I, 45.

Königsgelb s. Farbstoffe I, 20, s. a. Arsentrisulfid
Königsgrün s. Farbstoffe I, 51
Königsholz s. Holz VII, 50
Königswasser s. Salpetersäure
Konservaturglasur s. Steine V, A, 5, o.
Konservensalz s. Borsäure
Konsistente Fette s. Fette I, 11
Konstantan s. Legierungen II, a
Konstruktionsstähle s. Eisen V, 9
Kontaktspalter s. Fette II, E.
Kontrastinpapier s. Photogr. Mat. F, 1.
Konversionsalpeter s. Kaliumnitrat
Kopaivabalsam s. Harze A, 14, b
Kopal s. Harze A, 9
Kopra s. Fette II, B, 4
Kopraöl s. ebda.
Kordofangummi s. Kitte 5

Kork: Lat.: suber, franz.: liège, flotte (= Korkstöpsel: bouchon), engl.: cork.

Mit dem Namen „Kork" (vom lat. Wort „cortex" = Rinde) bezeichnet man die Außenrinde der immergrünen Korkeiche (Quercus suber L.) und der sommergrünen spanischen Eiche (Quercus occidentalis Gray). Quercus ilex L. und Quercus pseudosuber Santi liefern zwar auch Kork, doch ist dieser von geringer Güte.

Die Korkeiche ist ein stattlicher Baum von 16—28 m Höhe, seine Stärke beträgt 1—1,5 m. Nach 15—20 Jahren hat die Rinde des Baumes eine Stärke von 12 bis 15 mm erreicht und wird nun erstmals zwischen Mai und Juni geerntet. Im ganzen liefert ein Baum 12—16 Ernten. Man unterscheidet „männlichen Kork", das ist die erste Rindenbildung, und „weiblichen Kork", womit man den Kork der späteren Ernten bezeichnet. Je älter der Baum ist und je mehr Ernten man von ihm gewonnen hat, desto besser und glatter wird der Kork. Bäume, die nicht geschält werden, werfen den Kork von Zeit zu Zeit selbst ab, Stücke von geringer Güte heißen „Fischerkork".

Zur Gewinnung des Korkes machen die Arbeiter mittels einer kleinen Axt, deren Stielende einen Keil bildet, in Entfernungen von einem Meter Gürteleinschnitte um den Baum und teilen das Ganze wieder durch zwei bis drei Längsschnitte. Dann wird die Rinde mit dem Rücken der Axt locker geklopft und unter Zuhilfenahme des keilförmigen Stieles abgenommen. Die sortierten guten Platten werden dann zunächst aufgeschichtet, mit Steinen belastet und so an der Luft getrocknet. Dann werden die Rindenstücke etwa 5—6 Minuten mit Wasserdampf behandelt, indem man sie mit langen eisernen Zangen dicht über die wallende Oberfläche des Wassers hält. Infolge dieser Behandlung wird die Rinde weicher und geschmeidiger und läßt sich aus dem natürlichen gekrümmten Zustande leicht flach ausbiegen, ohne zu brechen. Hierauf werden die Platten geschabt und die einzelnen Stücke endlich vorsichtig über glimmenden Holzkohlen getrocknet. Zum Schlusse werden die Ränder mit scharfen Messern glatt beschnitten, die Ware ist dann zum Verpacken bereit.

Der Kork entsteht aus dem Korkerzeuger oder Phellogen durch Zellteilung in tieferen Schichten. Die Borkenbildung, der wir den eigentlichen technisch verwertbaren Kork verdanken, erfolgt an der Oberfläche der Rinde.

Aufbau: Korkgewebe besteht aus rechtwinkligen, mehr oder minder tafelförmigen Zellen, Korkzellen, die mit ihrem größeren Durchmesser der Oberfläche des Pflanzenteiles parallel liegen, allseits innig miteinander verbunden sind, mäßig dicke Membranen haben und im abgestorbenen Zustande nur Luft enthalten. Außer diesen Korkzellen besitzt der Kork noch mehr oder weniger große Gruppen von Steinzellen (Lentizellen oder Rindenporen), die nur locker zusammenhängen, leicht zerreiblich sind und beim Trocknen und Pressen des Korkes herausfallen, so entstehen Hohlungen, die einen radialen Verlauf haben. Hier und da, besonders in altem Kork, findet man auch kleine Büschel von Kristallnadeln.

Physikalische Eigenschaften. Kork ist vor allen Dingen sehr leicht; sein spez. Gew. beträgt 0,2 und weniger. Ebenso wichtig ist die große Elastizität des Korkes, die große Geschmeidigkeit, seine Haltbarkeit und seine geringe Wärmeleitfähigkeit; auch für den Schall ist die Leitfähigkeit sehr gering. Die Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten ist bekannt; über die Undurchlässigkeit für Luft und Gase herrschen keine übereinstimmenden Ansichten. Undurchdringlich ist der Kork auch für Flüssigkeiten. Gegen Wasser, Alkohol, Äther und fette Öle ist er in hohem Grade widerstandsfähig. In den braunen Gängen gebrauchter Korke sind selbst nach langer Aufbewahrung in feuchter Luft nur sehr wenig Keime anzutreffen, das Innere des Korkgewebes ist stets frei von ihnen. Kulturen und Pilze vermögen selbst bei unmittelbarer Berührung nicht durch Korke hindurch in Flaschen einzudringen; Korkabkochungen wirken auf manche Bakterien tötlich.

Verhalten des Korkes zum polarisierten Licht. Nach Dippel haben die ver-

dickten Korkzellen die kleinste Achse radial gestellt und verhalten sich auf Durchschnitten den Parenchymzellen analog (s. Holz A). Die dünnwandigen Korkzellen dagegen zeigen auf dem Gipsplättchen in Durchschnitten unter +45° Subtraktions-, in solchen unter —45° Additionsfarben. Hieraus folgt, daß die größte Achse in dem Radius dahin geht, während die Strahlung der beiden anderen Achsen unbestimmt bleibt.

Chemie des Korkes. Die reine Korksubstanz, das Suberin, ist als kohlenstoffreiches Umwandlungsprodukt der Zellulose zu betrachten. Sie kann aus dem zerkleinerten Kork in ähnlicher Weise dargestellt werden wie die Zellulose. Nach Gilson wird der mit Sodalösung gereinigte Kork von Quercus suber bei ¾ Stunden langem Kochen mit alkoholischer Kalilauge von 3% gelöst, in der Lösung befinden sich das wenig bekannte Korkwachs, Glyzerin, Stearinsäure, Phellonsäure. $C_{22}H_{42}O_3$, Phloionsäure $C_{22}H_{44}O_8$, Suberinsäure. $C_{17}H_{30}O_3$, und eine Reihe anderer Körper. Auch Vanillin, ebenso geringe Mengen von d-Glukose sind in der Korksubstanz gefunden worden. Beim Kochen der Korksubstanz mit Oxydationsmitteln entsteht Korksäure und Oxalsäure.

Über die Korksubstanz hat M. v. Schmidt eine sehr eingehende Arbeit veröffentlicht. Während bisher angenommen wurde, daß die Säuren als Glyzerinester in der Korksubstanz vorhanden seien, ergab die Untersuchung, daß der durch Chloroform ausziehbare Anteil des Korkes neben Zerin (oder Phellylalkohol $C_{30}H_{50}O_2$) und anderen nicht näher untersuchten Körpern auch Glyzeride von Fettsäuren enthält, daß aber die eigentliche Korksubstanz frei von Glyzeriden ist, vielmehr müssen die Fettsäuren in einer unlöslichen Form darin enthalten sein. Nun konnte bei der Phellonsäure durch anhaltendes Trocknen eine Anhydridbildung, $C_{44}H_{82}O_5$, festgestellt werden, so daß es wahrscheinlich ist, daß sie in dieser Form im Kork vorhanden ist. Die anderen Fettsäuren polymerisieren sich wahrscheinlich zu in Chloroform unlöslichen Körpern, die durch alkoholisches Kali verseift werden können. Die Korksubstanz ist demnach ein unlösliches Gemenge von Anhydriden und Polymerisationsprodukten fester und flüssiger Fettsäuren mit Resten von Glyzerinestern derselben Säuren. Der junge Kork enthält wahrscheinlich nur Glyzerinester, die unter Spaltung und Glyzerinverlust in jene Verbindungen übergehen.

Chemisches Verhalten des Korkes. Wasser, Alkohol, Äther, fette Öle u. dgl. üben keinerlei praktischen Einfluß auf Kork aus. Ätherische Öle, insbesondere Terpentinöl, vermögen den Kork anzugreifen und zu zerstören. Konzentrierte Kalilauge färbt die Zellwand des Korkes in der Kälte gelb, stärker beim vorsichtigen Erwärmen. Beim Kochen in Kalilauge treten größere Tropfen aus der Membran hervor. Kalilauge, ebenso alle anderen Laugen, auch Ammoniakflüssigkeit zerstören den Kork sehr bald. Das gleiche gilt von konz. Mineralsäuren, chlor-, brom- und jodhaltigen Körpern. Konz. Chromsäure löst die Korkzellmembranen entweder gar nicht oder erst nach mehreren Tagen, andere Membranen werden schon nach kurzer Zeit aufgelöst. Kocht man Korkzellen längere Zeit mit Schulzeschem Gemisch (Kaliumchlorat und Salpetersäure), so zerfließen die Membranen zu ölartigen Tropfen, die als ein Oxydationsprodukt des Suberins anzusehen sind und Zerinsäure genannt werden.

Verascht man Kork, so verbrennt er nur äußerst langsam und schwer; je nach seiner Herkunft und Güte hinterbleiben 3—7% kieselsäurehaltige Körper und etwa 0,5% Manganoxyd.

Materialprüfung. Die Materialprüfung erfordert beim Kork eine ziemlich große Erfahrung, da die Beurteilung weniger auf Grund von chemisch oder physikalisch ermittelten Zahlen erfolgt, als vielmehr nach dem Augenschein, vor allem richtet sie sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck des Korkes. So eignet sich der Kork der Erstlingsrinde, auch Jungfernkorkholz genannt, nicht zur Herstellung von Stopfen oder sonstigen gewerblichen besseren Artikeln, da die Rinde wenig elastisch und mit Moos überwuchert ist. Auch ein stark poröser Kork ist im allgemeinen weniger geschätzt, dagegen ist ein möglichst glatter und kleinporiger Kork besonders für große Pfropfen (Champagnerkorken) und für Spezialartikel sehr gesucht. Auch die spontan abgestoßene Rinde wird wegen ihrer ungleichmäßigen, rissigen und brüchigen Beschaffenheit gering bewertet.

Für bestimmte Zwecke wird der Wärmekoeffizient oder die Wärmeleitzahl des Korkes bestimmt. Man versteht darunter die Anzahl von Kalorien, die mit der Zeiteinheit und einer Temperaturdifferenz 1 zwischen den Endflächen einer Platte von 1 ccm für 1 cm Dicke hindurchfließt. Das Wärmeleitungsvermögen berechnet man nach der Formel:

$$W = \frac{K.s\,(t_1-t_2)}{d},$$

wobei s die Fläche, t_1-t_2 das Wärmegefälle, d die Dichte der Platten und K die Konstante bedeutet, wenn die Fläche, die Temperaturdifferenz und die Dichte der Platten gleich 1 sind.

Technologisches. Der größte Teil der eingeführten Naturkorkplatten wird in den Korkschneidereien zu Korkstopfen verarbeitet. Das Schneiden erfolgt teils mit der Hand, zum Teil mit besonderen Maschinen. Die mit der Hand geschnittenen Korke sind teurer, aber auch besser. Zur Herstellung werden die Korktafeln zunächst in schmale Streifen geschnitten und diese dann wieder in kürzere parallele elliptische Stücke zerteilt. Mit beiderseitig hohlgeschliffenen Messern gibt der Korkschneider den einzelnen Stücken eine zylindrische oder konische Form. Schließlich werden die erhaltenen Korken an beiden Enden gerade geschnitten. An die Stelle der Handarbeit sind vielfach Maschinen getreten, die ungefähr das 2½—7½fache der Handarbeit leisten.

Mittels besonderer Korksohlenmaschinen fertigt man aus den Korkplatten Einlegesohlen an, die natürliche Porosität des Korkes kann noch erhöht werden durch künstliche Durchlochung (D.R.P. Nr. 203405 Kl. 38 g). Korkpapier findet in der Zigarettenindustrie zur Herstellung von Mundstücken, auch bedruckt in der Reklameindustrie ausgedehnte Verwendung. Aus Naturkork stellt man ferner profilierte Gebilde her, indem man ihn mit entsprechenden Schleifsteinen behandelt. Sogar ganze Fässer werden ohne Verwendung irgendeiner Versteifung aus Kork hergestellt.

Wichtig ist die Verwendung der Korkplatten als schalldämpfendes Mittel, z. B. als Unterlage für Ambosse, in neuerer Zeit auch für Schreibmaschinen u. dgl. Ganze Maschinenteile überzieht man mit den biegsamen Platten, ferner chemische und physikalische Gerätschaften, Fahrradgriffe usw.

Schon das Altertum kannte seine Verwendung zum Schwimmen, heute verwendet man den Kork auch für Huteinlagen, Korkjacken, zu Fischernetzen, zum Festhalten von Ankerbojen u. dgl. Die Benutzung als Zierkork sei nebenbei erwähnt.

Große Bedeutung hat auch die Verwendung und weitere Verarbeitung der Korkabfälle erlangt. Es ist erwiesen, daß von den etwa 6 Milliarden Flaschenkorken im Gewicht von 500—600 t, die jährlich erzeugt werden, je nach Güte und Art der Korken etwa 60—65% Korkabfälle entstehen; dazu kommen noch die vielen Abfälle aus den Produktionsländern. Diese Abfälle wurden zunächst vermahlen und für die verschiedensten Zwecke verwendet. Das Korkmehl fand als Packmaterial für feines Obst Abnehmer, auch als Füllmaterial für Matratzen, Rettungsgürtel, Puppenbälge und in letzter Zeit als Aufsaugungsmittel für flüssigen Sauerstoff wurden größere Mengen verbraucht. Aber alle diese Verwendungsarten sind geringfügig im Vergleich zum Verbrauch von Korkabfällen für das im Jahre 1860 von L. Walton erfundene Linoleum. Das Linoleum wird bekanntlich aus Korkmehl, Leinöl, Glätte und Mennige bereitet. Ein ähnliches Erzeugnis ist das Kamptulikon, das im wesentlichen ebenfalls aus Korkabfällen, Kautschuk und Leinöl besteht. Linkrusta ist eine gepreßte Linoleumtapete. Auch Fußbodenbeläge, wie Korkestriche usw., werden aus den Abfällen der Korkindustrie hergestellt.

Große Abnehmer für die Korkabfälle sind auch die Korksteinfabriken, die sich mit der Herstellung von Isoliermaterialien befassen. Durch entsprechende chemische Behandlung werden die Korkabfälle für Bauzwecke geeignet gemacht. Einige Schwierigkeiten bereitet bei der Herstellung dieser Erzeugnisse meistens die Wahl eines geeigneten Bindemittels, das vor allen Dingen dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt sein muß. Außer organischen Stoffen, wie Leim, Dextrin, Pflanzenschleim, Guttapercha u. dgl. verwendet man mit Vorteil jetzt mineralische Körper, wie Kalk, Ton, Gips oder auch Gemische von organischen und anorganischen Stoffen.

Korkpappe besteht aus Korkschrot, losen Papierfasern und einem klebenden Bindemittel. Korkschwarz, das auch unter der Bezeichnung Spanischschwarz in den Handel kommt, findet als Druckerschwärze Verwendung.

Ein wichtiges Verwendungsgebiet für die Korkabfälle ist auch die Herstellung von Kunstkorken. Noch mehr als bei der Herstellung der Korksteinmaterialien muß man hier vorsichtig in der Wahl des geeigneten Bindemittels sein. Hauptsächlich wurde für diesen Zweck Kasein benutzt, das für diesen Zweck durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien unlöslich gemacht wurde. Auch Eiweiß wurde für den gleichen Zweck benutzt. Diese letzteren Erzeugnisse sind geruch- und geschmacklos, außerdem unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Nitrozellulose

und Kollodium, die als Bindemittel für Korkmehl vorgeschlagen wurden, eignen sich schon wegen der Feuergefährlichkeit wenig, dann eignen sich damit hergestellte Stopfen nicht für alle Zwecke, weil die Bindemittel zum Teil in einer ganzen Reihe von Flüssigkeiten löslich und daher geneigt sind, in Berührung mit Lebensmitteln diesen einen unangenehmen Geruch oder Geschmack zu verleihen. Endlich beansprucht die Entfernung der Lösungsmittel für Nitrozellulose oder Kollodium aus den Massen geraume Zeit. Vielfach wurden der Nitrozellulose oder dem Kollodium auch noch fette Öle, z. B. Rizinusöl (Suberit) zugesetzt. Andere Vorschriften sahen die Verwendung von Viskose als Bindemittel für die Korkabfälle vor, entweder allein oder in Gemischen mit tierischen oder mineralischen Fetten oder Ölen, das Verfahren von Honowsky läßt außer Viskose Metalloxyde verwenden.

Das einfachste Mittel war natürlich, die Korkabfälle ohne jeglichen Zusatz (Bindemittel) zu benutzen. Zu diesem Behufe werden die Korkabfälle mit Wasser gekocht und dann heiß bei 200—250° C einem Druck von 200—300 atm ausgesetzt.

Verbesserung der Korkstopfen. Da sich die Korkstopfen nicht gegen alle erforderlichen Einflüsse widerstandsfähig erwiesen haben, versuchte man, je nach Bedarf, ihre Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. So hat man die Korke an der Oberfläche mit geeigneten Stoffen überzogen, z. B. verwendet man für die Aufbewahrung von Narkoseäther, der aus dem Kork verschiedene Stoffe löst, die den Äther für den gedachten Zweck unbrauchbar machen können, eine Umhüllung mit Stanniol, in anderen Fällen erreicht man das Ziel durch ein Stückchen Pergamentpapier oder dgl.

Um Korke undurchdringbar zu machen, behandelt man sie auch mit geeigneten Stoffen. So taucht man sie z. B. einige Tage in eine Gelatinelösung (4 : 52), dann in verdünnte Kaliumbichromatlösung. Man kann sie auch erst bei 110° C sterilisieren, darauf in eine 5%ige Eiweißlösung tauchen und hinterher in eine Lösung von 5 g Tannin und 2,5 g Salizylsäure in 1 L Wasser. Für gewisse Zwecke genügt Überziehen der Stopfen mit Paraffin, Wachs, Harzen oder anderen Stoffen. Selbstverständlich wurde auch für die gleichen Zwecke Nitrozellulose oder Zelluloid verwendet. Gute Ergebnisse wurden ferner erzielt durch Behandeln der Stopfen mit einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

Man hat auch versucht, die Geschmeidigkeit und die Elastizität der Korke zu erhöhen, doch dürften diese Verfahren keine praktische Bedeutung erlangt haben. Hier sei gesagt, daß man die Korke vor der Verwendung am besten dadurch geschmeidig macht, daß man sie 2 Stunden vor Gebrauch in einen sauberen, mit reinem Packtuch ausgelegten Weidenkorb bringt und alle halbe Stunden mit einer Gießkanne gründlich mit kaltem Wasser besprengt. Das vielfach übliche Brühen der Korke vor der Verwendung ist unter allen Umständen zu verwerfen.

Verwendung der gebrauchten Korke. Sog. „Altkorken" sind Korke, die umgeschnitten und als neue billige Korke in den Handel gebracht werden. Die alten eingesammelten Korke müssen für diesen Zweck besonderen Reinigungsverfahren unterworfen werden. Selbstverständlich müssen davon gebrauchte Korke zweifelhafter Herkunft, wie z. B. aus Müllabfuhren, ausgeschlossen bleiben. Solche umgeschnittene Altkorke sollten am besten nur mehr für technische Zwecke, nicht aber für die Nahrungsmittelindustrie oder zum Verschlusse von Arzneiflaschen Verwendung finden. Die Erkennung von Altkorken kann auf nachstehende Weise erfolgen. Man beschwert sie in geeigneter Weise, z. B. durch Umwickeln mit Bleirohr, so daß sie im Wasser untersinken. Hierauf gibt man sie in ein Becherglas oder eine tiefe Porzellanschale und übergießt sie mit einer etwa 1%igen Lösung von Kristallviolett, bis sie vollständig von der Farblösung bedeckt sind. Das Becherglas mit den Korken bringt man nun in einen Exsikkator, macht diesen luftleer und läßt dann die Luft wieder eintreten. Durch diese Behandlung wird erreicht, daß die Farblösung möglichst vollständig in die Korke eindringt. Man läßt sie 12 St. in der Farblösung liegen, spült sie dann mit fließendem Wasser ab, entfernt das Bleirohr und läßt trocknen. Man durchschneidet nunmehr die Korke mit einem scharfen Messer in der Längsrichtung und glättet erforderlichenfalls die Schnittflächen mit einem Rasiermesser. Bei solchen Korken, die bereits mit dem Korkzieher angebohrt sind, heben sich an den Schnittflächen die gefärbten Windungen des Bohrkanals deutlich von dem nicht gefärbten Gewebe ab.

Ersatzstoffe. Infolge des Krieges war Deutschland von der Zufuhr von Korkholz nahezu vollständig abgeschnitten, aus diesem Grunde mußte für entsprechenden Ersatz gesorgt werden. Zunächst dachte man da selbstverständlich an den Kork unserer einheimischen Bäume, die ja auch an

ihrer Borke Kork erzeugen; jedoch sind die gebildeten Mengen, z. B. bei der Feldulme, Ulmus campestris var. suberosa, zu gering und dann kommt dieser Baum bei uns auch nicht häufig genug vor, so daß an einen ausgiebigen Ertrag nicht gedacht werden kann. Ersatzstopfen aus Baumschwammen, wie von Fomes pinicola, dann aber auch aus allen derben und holzigkorkigen Baumschwämmen, sollen mit Erfolg als Ersatz für Korkstopfen verwendet worden sein, das gleiche wird von der Rinde der Schwarzpappel berichtet. Auch Hollundermark und Sonnenblumenmark wurde für den gleichen Zweck empfohlen. Beachtung verdienen die Stopfen aus getrockneten Pilzen. Diese werden unter gleichzeitiger Verwendung eines geeigneten Bindemittels mittels hydraulischen Druckes hergestellt und haben im wesentlichen die gleichen Vorzüge wie die Naturkorke, außerdem steht das Rohmaterial in unseren Wäldern in unermeßlichen Mengen zur Verfügung.

Als Ersatz für den Naturkork kamen auch die sog. „Korkhölzer" in Betracht: Ochroma Lagopus Sw., Aeschynomene aspera Willd., Nyssa aquatica L., ferner wurde das Holz des Mareabaumes empfohlen, das außerordentlich leicht ist und ein sehr geringes spez. Gew. besitzt. Stopfen aus Schilf oder schilfartigen Gewächsen werden mit verschiedenen Bindemitteln, wie Hanf, Papiergarn oder dgl. umbunden, um ihnen eine möglichst große Festigkeit zu verleihen.

Der weitaus größte Teil von Ersatzstopfen wird aus Holz hergestellt. Seit Mitte 1917 sind vom Deutschen Patentamt etwa 300 verschiedene Verfahren zur Herstellung von Ersatzstopfen in die Gebrauchsmusterrolle eingetragen und eine kleinere Reihe auch durch D. R. P. geschützt worden. Vor allen Dingen wurde zur Herstellung von Ersatzstopfen weiches Holz herangezogen, wie Pappel-, Linden-, Birken-, Erlen- und Weidenholz. Entweder hat man diesen Erzeugnissen die konische Form der Korkstopfen gegeben oder man hat an ihnen Hohlräume in verschiedener Anordnung angebracht. So gibt es Stopfen mit Einschnitten in der Längsrichtung, mit Rillen oder Gewinden an den Außenseiten oder auch mit Ausbohrungen im Innern. Die Rillen sind vielfach auch mit Dichtungsstoffen, wie Hanf, Schilf, Asbest usw. ausgefüllt worden, um auf diese Weise einen dichteren Verschluß zu erzielen. Auch mit verschiedenen Stoffen imprägnierte Holzstopfen sind im Handel zu finden, ferner solche, die mit einer Pergamentpapierhülle umgeben sind, um ein Berühren des Holzstopfens mit dem Gefäßinhalt zu verhüten. Auch aus gemahlenem Holzstoff werden Ersatzstopfen hergestellt, die entsprechend durchtränkt sind. Oxydierte Zellulose dient als Ausgangsmaterial für Ersatzstopfen. Nach den D. R. G. M. Nr. 674636 und 676813 stellt man Ersatzstopfen aus Zellulosefaser her, die entweder imprägniert oder ohne Imprägnierung verwendet werden können. Ferner wird gepreßte Papiermasse (D. R. G. M. Nr. 669916), dann Papiermaché (D. R. G. M. Nr. 674498), Hartpapier (D. R. G. M. Nr. 673359), Wellpappe (D. R. G. M. Nr. 674925) für den gleichen Zweck empfohlen. Ledermehl, Zelluloid und ähnliche Stoffe dürften schon wegen ihres eigenartigen Geruches nicht in Frage kommen.

Ein Korkersatz von Simon besteht aus einer Düte von Pergamentpapier, die mit einer Mischung aus Kieselgur und Gips gefüllt ist. Nach ihrem Einstecken in den Flaschenhals wird letzterer in Wasser getaucht. Der Pfropfen soll dann in wenigen Minuten erhärten. Ähnliches bezweckt das D. R. G. M. Nr. 669267, nach dem ein breiförmiger, später erhärtender Verschluß auf eine Platte gegeben wird.

Endlich wären hier noch die Korkersatzmittel zu erwähnen, die auf chemischem Wege hergestellt sind. „Korkament" (D. R. P. Nr. 302702) ist eine bituminose, plastische Masse, die durch leichtes Erwärmen breiförmig gemacht und dann in Platten von beliebiger Stärke ausgegossen oder ausgewalzt werden kann. Daraus fertigt man Streifen an, die durch Kneten in entsprechende Formen gebracht werden können. „Cupren" (D. R. P. Nr. 167780 Kl. 39b) wird durch Einwirkung von Azetylen auf Kupfer, Nickel oder andere Metalle in Form von Oxyden bei 200—250° als eine einheitliche, braune, zusammenhängende, elastische und außerordentlich leichte Masse erhalten. Um diesem Erzeugnis noch eine möglichst große Porosität und andere korkähnliche Eigenschaften zu geben, läßt man das Azetylen unter Druck auf die erwähnten Metalloxyde einwirken.

Damit sind die Möglichkeiten der Herstellung von Ersatzstopfen keineswegs erschöpft, doch ist es bis heute noch nicht gelungen, ein Erzeugnis zu schaffen, das in gleicher Weise für alle Zwecke so gut brauchbar ist, wie der Kork selbst.

Handelsangaben: Der Versand von Kork erfolgt in der Form der bereits oben erwähnten Korkplatten. Diese Platten werden in möglichst gleicher Dicke und Güte zu viereckigen länglichen Ballen von 50—75 kg Gewicht zusammengelegt

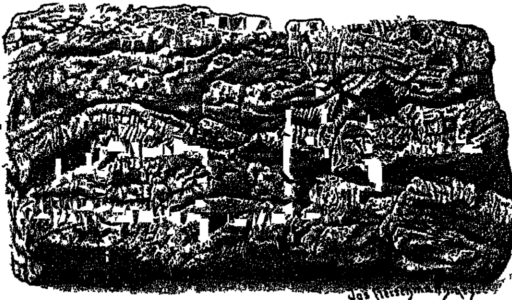
und mit starken trockenen Hanfseilen, Alfafasern (von Stipa tenacissima) oder mit Bandeisen zusammengeschnürt. Der Handel unterscheidet je nach der Dicke vier Klassen der Korkrinde:

1. dickes Holz = 31 mm und darüber,
2. reguläres Holz = 26—31 mm,
3. Bastardholz = 23—25 mm,
4. dünnes Holz = bis 22 mm.

Jede dieser Klassen zerfällt wieder je nach der Elastizität und Undurchdringlichkeit der Rinde in 3—4 Qualitäten. Das wertvollste Holz ist das, welches mit der größten Dichtigkeit und Elastizität die verhältnismäßig größte Dicke vereint.

Der internationale Korkholzhandel ist nicht streng organisiert, vor allem fehlt ein zentraler Markt. Die Versorgung der deutschen Korkindustrie mit Rohmaterial erfolgt durch Vermittlung von ungefähr 60 Importfirmen, die zum überwiegenden Teile in Bremen und Hamburg ihren Sitz haben. Unmittelbarer Import seitens deutscher Korkwarenfabrikanten findet nur in ganz seltenen Fällen statt.

F. Utz.



Ein Korkballen. Die Korkplatten werden zur Beförderung in Ballen zusammengelegt und diese mit Draht umschnürt. Bei dem dargestellten Ballen ist die Umschnürung abgenommen.

R. Sachsse.

Volkswirtschaftliches: Die Wiege der Korkindustrie ist Katalonien. Von dort fand sie dann Eingang in die übrigen spanischen Provinzen, vor allem in Andalusien und Estremadura; gleichzeitig breitete sie sich auch in Südfrankreich aus. Portugal, das heute der bedeutendste Korkproduzent ist, begann erst erheblich später seine Korkeichenwälder auszunutzen. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts ist auch Algerien an der Versorgung des Weltmarktes mit Korkholz in hervorragendem Maße beteiligt, ferner Italien und Tunis.

Die Verteilung der mit Korkeichen bestandenen Flächen auf die Produktionsländer gestaltet sich folgendermaßen:

		Produktion jährlich etwa
Portugal	500 000 ha	44500 t
Spanien	300 000 „	24300 t
Algerien	426 000 „	15900 t
Frankreich	139 000 „	12000 t
Korsika	15 000 „	1600 t
Italien	80 000 „	3800 t
Tunis	82 000 „	1200 t
Zusammen	1 542 000 ha	103300 t

Wenn man den Wert des marktfähigen Korkholzes durchschnittlich auf 52 M. für 100 kg berechnet, so hat die jährliche Produktion einen Wert von 40,3 Mill. M. Der Anteil Deutschlands an dem Verbrauch an Korkholz ist aus den nachstehenden Übersichten zu entnehmen.

Einfuhr und Ausfuhr von Korkholz und Korkfabrikaten in den Jahren 1841—1880.

Jahr	Einfuhr Ztr.	Ausfuhr Ztr
1841	5343 Korkstöpsel	119 Korkstöpsel
1850	10986 „	946 „
1856	8852 „	765 „
1865	5561 „	929 „
1866	11036 Korkplatten, -scheiben, -sohlen, -stöpsel	2666 Korkplatten, -scheiben, -sohlen, -stöpsel
1870	12670 Korkstöpsel	3291 Korkstöpsel
1875	93700 „	19300 „
1879	68000 „	24000 „
1880	226 grobe Korkwaren	—
	11344 Korkstopfen	—
	76938 Korkholz	5400 Korkholz

1913 betrug die Einfuhr in unbearbeitetem Stoff und „Zierkork“ 203360 dz im Werte von 10575000 M., in Korkabfällen 181055 dz im Werte von 2535000 M.

Die spanische Korkindustrie, die in guten Zeiten eine Ausfuhr von über 50 Mill. Pes aufwies, hat durch den Krieg eine empfindliche Einbuße erlitten. Die Ausfuhr von Korkpfropfen betrug

1913	41,8	Mill. Pes
1914	38,0	„ „
1915	37,8	„ „
1916	23,7	„ „
1917	22,4	„ „

Entwicklung der Korkholz- und Korke-Ein- und Ausfuhr in den Jahren 1900—1912.

Jahr	Korkholz-Einfuhr		Korkstopfen- und Korkwaren-Einfuhr		Korkstopfen- und Korkwaren-Ausfuhr	
	dz = 100 kg	Wert in 1000 M	dz = 100 kg	Wert in 1000 M	dz = 100 kg	Wert in 1000 M
1900	104 552	6 763	18 087	5698	14 425	1441
1905	127 184	6 322	14 891	5510	19 844	1738
1910	168 714	8 436	15 186	3925	40 807	4320
1911	200 611	10 031	18 977	5305	53 970	4355
1912	206 878	10 344	18 052	4991	60 269	4879

Entwicklung der Ein- und Ausfuhr der Halbfabrikate*) in den Jahren 1890—1912

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	100 kg	1000 M.	100 kg	1000 M.
1890	178	14	711	68
1895	361	27	3 228	300
1900	1059	79	12 426	621
1905	927	65	16 113	483
1910	2076	157	31 173	1711
1911	3523	258	40 957	1804
1912	3157	237	48 509	1979

*) Hauptsachlich Wurfel, die — soweit es sich um eingefuhrte handelt — in Deutschland zu fertigen Korken verarbeitet werden Hauptabnehmer der in Deutschland hergestellten Halbfabrikate sind Belgien, die Schweiz und die Niederlande

Nach der Berufs- und Betriebszahlung im Jahr 1907 gab es in Deutschland 548 Korkschneidereien, in denen rund 4500 Personen beschaftigt waren.

Preise. Was die Preise fur Korkholz anbelangt, so waren sie — wenigstens vor dem Kriege — ziemlich gleichbleibend; sie bewegten sich damals schon seit Jahrzehnten je nach Qualitat zwischen 16 und 150 M fur 100 kg am Produktions- oder Verladeort Die Bildung der Preise geht im Herbst nach der Ernte vor sich; zur gleichen Zeit werden meist auch die großen Einkaufe von Korkholz abgeschlossen.

Literatur:

Mittermuller, Eugen, Die deutsche Korkindustrie, Eisenach 1909.

Festschrift zum 50 jahrigen Jubilaum der Korkfabrik W. Merkel, Raschau (Erzgebirge).

Freund, H., Über Korkersatz. Pharmazeutische Zentralhalle 1919, LX, S. 183 ff.

Derselbe, Über Ersatzstopfen, Pharmaz Ztg. 1918, LXIII, S. 556 ff und S. 563ff.

Derselbe, Über Ersatzstopfen. Kork-Industriellenztg. 1918, Nr. 16ff. und 1919, Nr. 4ff.

Fischer, E. J, Korkersatzmittel. Kunststoffe 1917, VII, S. 89—91 u. S. 110—112.

Utz, F, Über Korkersatz Deutsche Parfumerieztg 1919, V, S. 19—21

Derselbe, Kork und Korkersatz Kunststoffe 1919, IX, S 157—159 und S 174 bis 176.

Klauber, A Die Monographie des Korkes. Berlin 1920

F Utz.

Korkament s Kork

Korkeichenrinde s. Gerbstoffe 19.

Korkschrottbeton s. Steine V, B, d.

Korksteine s. Steine III, 12

Kornelkirschholz s Holz VII, 47.

Körnerlack s. Harze A, 6.

Kornseife s Seife

Koronit s Sprengstoffe V, 8, a

Korund s. Steine I, 13

Koschenillelack s Farbstoffe I, 42

Kosmosfalztafeln s Steine V, N.

Kosmosgeschirr s Email.

Kottonöl s Fette II, B, 1.

Koullesche Matten s Steine V, L, f.

Koyori s Textilien B, III, 13

Kraftgummi s. Stärke 2

Kraftstoff s. Zellstoff

Krapp s Farbstoffe I, 49

Kraterzement s. Steine V, A, 3.

Krebszement s. Steine V, A, 5, g, 1.

Kreide s Kalziumkarbonat; Steine II, J, 1, e, Farbstoffe I, 50.

Kreide, schwarze, s. Farbstoffe I, 82.

Krelinum s. Desinfektionsmittel 103.

Krelution s. ebda. 103.

Kremserweiß s. Farbstoffe I, 17.

Kremulsion s. Desinfektionsmittel 102.

Kreolin s. ebda. 101.

Kreosotöl s. Braunkohlenteer; Steinkohlenteer 22 d

Kresapol s. Desinfektionsmittel 102.

Kresapolin s Desinfektionsmittel 103.

Kresole s. Steinkohlenteer 12; Desinfektionsmittel 94.

Kresolin s. ebda. 102

Kresol Raschig s. Desinfektionsmittel 103.

Kresolvin s. ebda. 102

Kresosteril s. ebda. 96.

Kresotinsterol s. ebda 108

Kresylsäure s. Steinkohlenteer 12.

Kresylschwefelsäure s. Desinfektionsmittel 97.
Kreuzbeerlack s. Farbstoffe I, 32

Kristalle und Mineralien:

I. Kristallographische Grundlagen

Die meisten Rohstoffe mineralischer Natur bestehen aus Aggregaten von Kristallen, so daß ihre Eigenschaften sich zusammensetzen aus denen der einfachen Bestandteile. Deswegen sind die kristallographischen Grundlagen besonders wichtig, die bei den Meßverfahren der Mineralogie und Petrographie ihre vielfache Anwendung finden. Hierbei ist vor allem der Symmetriebegriff in den Vordergrund zu stellen, weil auf ihn alle Gesetzmäßigkeiten bezogen werden müssen und nur durch ihn das Verständnis der meisten physikalischen Erscheinungen ermöglicht wird.

Die Untersuchungsmethoden verdienen vor allem bei der Identifizierung eines kristallisierten Stoffes besondere Beachtung und sollten häufiger als bisher angewandt werden, da sie nach einiger Übung mit großer Sicherheit und Schnelligkeit ausgeführt werden können.

Konstanz der Flächenwinkel. Das von Romé de l'Isle 1783 empirisch ermittelte Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel sagt aus, daß die Neigungswinkel zweier

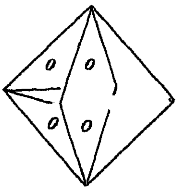


Abb. 1
Oktaeder

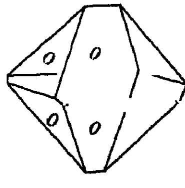


Abb. 2.
Verzerrtes Oktaeder.

Flächen gemessen in dem senkrecht zur Kante stehenden Normalschnitt unter gleichen Bedingungen bei demselben chemischen Stoff gleich bleiben, welche Kristalle man auch wählt. So bilden zwei Flächen o o des Oktaeders Abb. 1 über die Kante gemessen einen inneren Winkel von 70° 31′ 44″, denselben Winkel finden wir an dem verzerrten Kristalle Abb. 2 bei den Flächen o wieder, obgleich hier die Umgrenzung eine ganz abweichende ist. Bei weniger regelmäßigen Kristallen des Quarzes Abb. 3 ist der Winkel pz, oder pa oder aa ein konstanter, welche Flächenbegrenzung der Kristall auch haben mag. Deutbar wird diese Tatsache durch eine beim Quarz häufig beobachtete Erscheinung des scheinbaren Ineinanderwachsens zweier Kristalle. Der kleinere Kristall I in Abb. 4 ist auf irgendeine Weise später fortgewachsen. Durch geringfügige Verunreinigungen sind die Oberflächen von

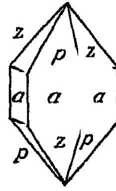


Abb. 3a.

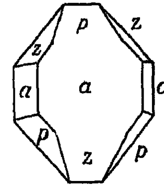


Abb. 3b

Quarzkristalle

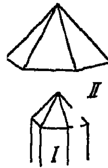


Abb. 4
Fortwachsen eines Quarzkristalls unter Parallelverschiebung seiner Flächen



Abb. 5 Rohrzucker.

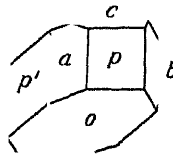
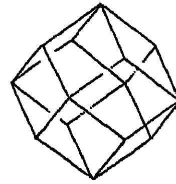


Abb. 6
Kupfervitriol.


Abb. 7 Granat
(Rhombendodekaeder).

I markiert; das Weiterwachsen zum Kristall II erfolgt durch Anlagerung von Substanz auf die Flächen, so daß eine Parallelverschiebung erzielt wird, bei der die Neigung zweier Flächen zueinander konstant bleibt.

Ideale und verzerrte Kristallpolyeder. Von solchen Verzerrungen der Kristallgestalt frei sind Kristallpolyeder, die sich in ihren Mutterlaugen frei schwebend haben ausbilden können. Ohne äußere Störungen wächst ein einfacher Kristallkeim unter solchen Verhältnissen zu einem allseitig konvexen Vielflächner (Polyeder) aus, der einspringende Flächen- oder Kantenwinkel nicht besitzt. Sie lassen sich leicht an

Fäden oder Haaren zuchten von Alaun Abb 1, Rohrzucker Abb 5, Kupfervitriol Abb 6 und sind naturlich vorkommend

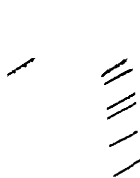


Abb 8 Pyrit (Hexaeder mit Streifung)

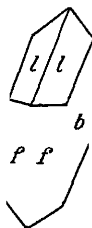


Abb 9 Gipskristall

bekannt u a beim Granat Abb. 7, Pyrit Abb 8 und Gips Abb 9

Stereographische Polarprojektion Um sich von zufalligen Erscheinungen, wie Verzerrungen, freizumachen, kann man sich zur Darstellung von Kristallen Projektionsmethoden bedienen, von denen ihrer Anschaulichkeit und vielseitigen Brauchbarkeit wegen die stereographische Polarprojektion die zweckmaßigste ist Hierzu wird der Kristall in das Innere einer Konstruktionskugel K gestellt und werden vom Mittelpunkt der Kugel aus auf die Flache des Polyeders Senkrechte gefallt, die auf der Kugeloberflache Punkte markieren, die Flachenpole p_1, p_2, p_3, usw Da nun eine Parallelverschiebung der Flachen keinen Einfluß auf ihre Pollagen hat, so ist die Verteilung der Pole auf der Kugel unabhangig von Verzerrungen des betrachteten Kristalls.

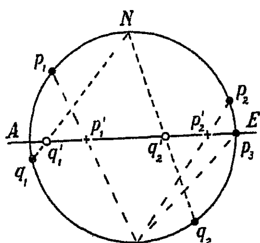


Abb 10 Prinzip der stereographischen Polarprojektion.

Um ebene Zeichnungen ausfuhren zu konnen werden die Pole auf die Äquatorebene projiziert durch Strahlen, die, vom Sudpol S durch die Aquatorebenen hindurchgehend, Pole auf der nordlichen Halbkugel treffen. So sind in Abb. 10 die Pole der nordlichen Halbkugel p_1 und p_2 auf der Aquatorebene AE in p_1^1 und p_2^1 projiziert; p_3 als schon auf AE gelegen, liefert keinen neuen Punkt. Um alle Pole q der Sudhalbkugel im Endlichen zu projizieren benutzt man zweckmäßig die vom Nordpol N ausgehenden Strahlen Unterscheidet man die Pole oben und unten durch besondere Zeichen, so kommt man mit einer Figur aus.

Diese Projektion besitzt zwei fur ihre Anwendung nutzliche Eigenschaften Einmal stellt sich jeder Kreis auf der Kugeloberflache als Kreis oder Kreisbogen in der Projektionsebene dar; dann sind die Winkel zweier sich schneidender Kreise auf der Kugel und in der Projektion gleich. Teilt man nun die Oberflache der Kugel durch Längen- und Breitenkreise ein, wie es auf der Erdkugel ublich ist, so laßt sich diese Hilfsteilung als ein stereographisches Netz in der Aquatorebene darstellen (Abb 11).

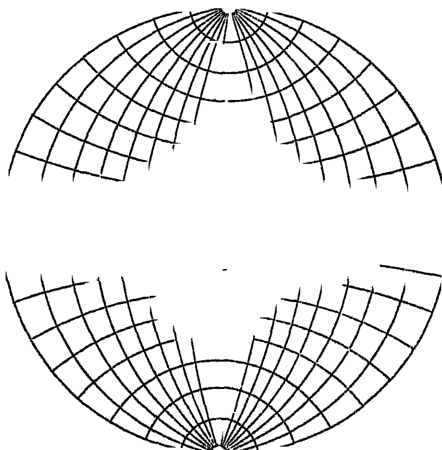


Abb 11 Stereographisches Netz (Wulffsches Netz)

Die Langenkreise laufen von Pol zu Pol, die Breitenkreise stehen auch in der Projektion auf ihnen senkrecht Man wählt gleiche Gradabstande, etwa 2°, so daß durch die Breitenkreise die Langenkreise eine Gradeinteilung bekommen

Ist die Hilfsteilung auf der Konstruktionskugel etwa beweglich angebracht, so laßt sich mit ihr der Gradabstand zweier beliebiger Punkte bestimmen, indem man die Teilung solange dreht, bis die Punkte auf ein und denselben Längenkreis fallen. Die durch die Breitenkreise unterteilten Meridiane erlauben den Gradabstand unmittelbar abzulesen In gleicher Weise ist das stereographische Netz verwendbar, wenn man es um den Mittelpunkt drehbar befestigt

Es finden ferner häufig Anwendung die Linearprojektion und die gno-

monische Projektion. Letztere ist der stereographischen ähnlich, nur daß die Projektion nicht auf der Äquatorebene der Kugel erfolgt, sondern auf einer Ebene, die parallel zu dieser in einem bestimmten Abstand von der Kugel entfernt liegt. Bei der Linearprojektion denkt man sich sämtliche Flächen eines Kristalls so verschoben, daß sie durch ein und denselben Punkt gehen. Liegt dieser Punkt in geeigneter Entfernung über der Zeichenebene, so erhält man in dieser die Kristallfläche als Schnittgerade In allen Fällen, werden die Projektionsebenen einer wichtigen Kristallfläche parallel gestellt

ymmetrieelemente der Kristallpolyeder. Unter morphologischen Elementen werden verstanden einzelne Flächen, Flächenkombinationen, Winkel von Flächen und Kanten, Kanten und Ecken, wie etwa die von 4 Oktaederflächen o in Abb 1 gebildete Ecke vorn, die Flächenkombination von p und z oben oder ein Flächenwinkel aa in Abb 3 Die Betrachtung der

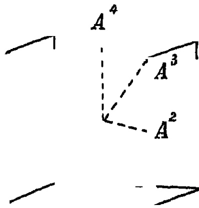


Abb 12 Symmetrieachsen eines Hexaeders: $3A^4$, $4A^3$, $6A^2$.

chwebend gebildeten Kristallpolyeder eigt dann, daß in der Anordnung solcher lemente Gesetzmäßigkeiten liegen, derrtig, daß gleiche morphologische Elemente ch wiederholen; beim Oktaeder z. B chsmal die Ecken der vier o-Flächen. iese Eigenschaft bezeichnet man in ihrer esamtheit als den Symmetriecharakr einer Kristallform. Zur Beschreiung sind vier Elemente ausreichend: Symmetrieachsen, 2. Symmetrieenen, 3. Symmetriezentrum, Drehspiegelungsachsen.

1 Symmetrieachsen, auch Deckbeegungsachsen genannt, sind Richngen in einem Kristallpolyeder, um die gedreht werden kann, derart, daß vor er vollen Umdrehung der Kristall mal oder mehrmals mit seiner ursprünghen Lage zur Deckung kommt. Man zeichnet die Achse als n-zählig, wenn Deckungen nach Drehungen um $\frac{360^0}{n}$

erfolgen. In einem Würfel Abb. 12 lassen sich ermitteln:

drei 4-zählige Achsen (A^4: vom Mittelpunkt auf die Flächen gefällte Lote),
vier 3-zählige Achsen (A^3 vom Mittelpunkt zu den Ecken gehende Gerade),
sechs 2-zählige Achsen (A^2: vom Mittelpunkt zu den Mitten der Kanten).

Identische Stellungen sind da nach dem Drehen um 90°, 120°, 180° Im Oktaeder Abb. 13 finden wir die gleichen Symmetrieachsen wieder A^4: drei Körperdiagonalen zu den Ecken des Oktaeders, A^3 vier Lote auf den Flächenmitten; A^2: sechs Körperdiagonalen zwischen den Mitten zweier Kanten. In Abb 9 findet sich dagegen nur eine horizontale auf b senkrechte Achse A^2, ebenso beim Zucker (Abb. 5), hier auf den Kanten rechts und links

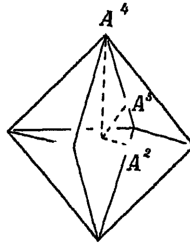


Abb. 13. Symmetrieachsen eines Oktaeders $3A^4$, $4A^3$, $6A^2$

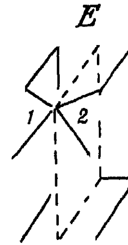


Abb 14 Polyeder mit einer Symmetrieebene E.

senkrecht stehend. (Synonyme Bezeichnungen Digyre, Trigyre, Tetragyre, Hexagyre)

2. Symmetrieebenen, auch Spiegelebenen genannt, sind Ebenen, durch die das Polyeder in spiegelbildlich gleiche Teile zerlegt wird. Abb 14 zeigt eine Flächenverteilung, die zu der schraffierten Symmetrieebene spiegelbildlich gelagert ist. Es findet sich zu jedem morphologischen Element des Kristalls ein anderes, welches in bezug auf die Ebene so liegt, wie ein Gegenstand zu seinem Bilde. Danach besitzt ein geometrischer Würfel und ein Oktaeder 9 Symmetrieebenen. Auf den Symmetrieebenen können Symmetrieachsen senkrecht stehen. Danach unterscheidet man wohl Nebensymmetrieebenen E^2 und Hauptsymmetrieebenen E^3, E^4, E^6, je nachdem dies für zwei- oder mehrzählige Achsen gilt

3. Symmetriezentrum. Befindet sich in dem schwebend gebildeten konvexen Polyeder ein Punkt, so daß alle durch ihn gezogenen, an den Umgrenzungen des Kristalls endigenden Geraden halbiert werden, so besitzt der Kristall ein Zentrum der

Symmetrie. Die Enden der Geraden treffen gleichartig gelegene morphologische Elemente. Ein Symmetriezentrum besitzt so der Wurfel, das Oktaeder, dagegen nicht Rohrzucker (Abb 5).

4. Drehspiegelungsachsen. Ein Teil der Kristallgruppen besitzt Symmetrieelemente, bei denen eine Deckbewegungsachse mit einer Spiegelebene unlosbar vereinigt ist. Eine 2-zahlige Symmetrieachse A^2 wird so eine 4-zahlige Drehspiegelungsachse D^4, wenn schon nach einer Drehung um 90° die Kristallelemente deckbar gleich werden. In Abb. 15 sind die Flachen 1, 3 mit 2, 4 durch D^4 verbunden. A^3 eines Rhomboeders ist gleich D^6, wie aus Abb 16 deutlich ist Nach dem

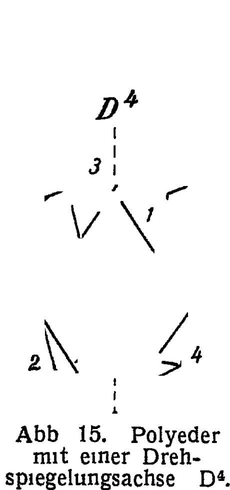


Abb 15. Polyeder mit einer Drehspiegelungsachse D^4.

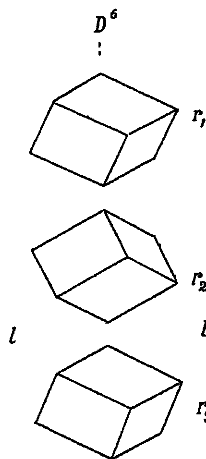


Abb. 16. Drehspiegelungsachse D^6 eines Rhomboeders.

Drehen um 60° geht durch Spiegelung an l das gedrehte Rhomboeder r_2 in r_3 uber, das mit der Ausgangsfigur r_1 identisch ist (Synonyma: Tetragyroide und Hexagyroide).

Geometrische und kristallographische Symmetrie. Zwischen der Symmetrie eines geometrischen Polyeders und der eines gleichen Kristalls bestehen wesentliche Unterschiede, die durch den inneren Aufbau der kristallisierten Materie bedingt sind. Mineralien zeigen bisweilen ohne weiteres solche Unterschiede So ist der Wurfel des Pyrits Abb. 8 in einer Weise gestreift, daß nur drei senkrecht zueinander gelegene Ebenen, nicht aber die dem geometrischen Wurfel entsprechenden 9 Symmetrieebenen vorhanden sind. Dem kristallographischen Gebilde fehlen 6 Symmetrieebenen, eine weitere Veränderung besteht darin, daß statt drei 4-zahligen nur drei 2-zahlige Achsen vorhanden sind.

Beschrankte Anzahl der kristallographisch moglichen Formen. Nicht alle geometrisch konstruierbaren Polyeder sind als Kristallformen moglich, vielmehr nur eine beschrankte Zahl, weil die Anzahl und Art der kristallographischen Symmetrieelemente begrenzt sind. In der Kristallwelt begegnen wir nur Formen mit 0, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 13 Symmetrieachsen; mit 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 Symmetrieebenen; mit 0, 1, 3, 4 Drehspiegelungsachsen; mit 0, 1 Symmetriezentrum.

Eine weitere Beschrankung tritt dadurch ein, daß nur 2, 3, 4, 6-zahlige Deckbewegungsachsen auftreten und 4, 6-zahlige Drehspiegelungsachsen. 5-zahlige Symmetrieachsen konnen bei Kristallen nicht auftreten.

Weiter ist zu beachten, daß auch die Kombinationsmoglichkeiten gleichartiger und ungleichartiger Symmetrieachsen beschränkt sind. Unter gleichartigen Achsen versteht man dabei solche, deren raumliche Anordnung so beschaffen ist, daß sie durch Drehung oder Spiegelung ineinander ubergefuhrt werden konnen Auch bedingen sich Symmetrieelemente zum Teil gegenseitig So liefern zwei aufeinander senkrecht stehende 4-zahlige Achsen eine dritte, ferner vier 3-zahlige und sechs 2-zahlige Tritt zu den zwei gleichartigen, senkrecht zueinander stehenden A^4 noch ein Zentrum der Symmetrie C hinzu, so ist damit die volle geometrische Symmetrie des Wurfels mit $3E^4$, $6E^2$, $3A^4$, $4A^3$, $6A^2$ und C gegeben.

Unter Berucksichtigung dieser Verhaltnisse ist es moglich, ausgehend von einem Polyeder, dem jedes Symmetrieelement fehlt, durch schrittweises Hinzufugen dieser Elemente 32 Kristallgruppen abzuleiten, in denen sämtliche Stoffe kristallisieren mussen.

Entwicklung der 32 Symmetrieklassen Nach E. A. Wulfing kann sie in sieben Schritten erfolgen:

1. Schritt: Symmetrieklassen ohne Symmetrieelemente, 1 Klasse
2. Schritt: Symmetrieklassen mit nur einzeln auftretenden Symmetrieachsen, 4 Klassen
3. Schritt: Symmetrieklassen, die durch Hinzufugen weiterer Symmetrieachsen entstehen, 6 Klassen
4. Schritt: Symmetrieklassen, die durch Hinzufugen eines Symmetriezentrums zu den schon abgeleiteten entstehen, 11 Klassen

5. Schritt: Symmetrieklassen mit nur einer Symmetrieebene, 1 Klasse
6. Schritt. Symmetrieklassen, die durch Hinzufügen von Symmetrieebenen zu den bisher abgeleiteten neu entstehen, 6 Klassen
7. Schritt: Symmetrieklassen mit Drehspiegelungsachsen, soweit solche nicht schon durch die Symmetrieelemente der früheren Kombinationen bedingt sind, 3 Klassen.

Die Ausführung dieser Entwicklung erfolgt übersichtlich mittels der Polfigur. Ist die Kugelteilung der Symmetrie entsprechend erfolgt, so erhält man Bereiche, in denen aus einem Pol durch die Wirkung der Symmetrieelemente ein Maximum gleichartiger Pole entsteht, die in ihrer Gesamtheit ein Abbild der allgemeinsten Kristallform darstellen. Eine solche Form besteht aus nur gleichwertigen Flächen, die keineswegs eine geschlossene Form zu bilden brauchen. Sie heißt, wie eine jede derartige, eine einfache Kristallform. Die allgemeinste dieser Formen liefert die kristallographische Bezeichnung der Klasse.

Übersicht über die 32 Symmetrieklassen

	HSE	NSE	Achsen 6zahl.	4zahl.	3zahl.	2zahl.	Dreh-Spiegel	Zentrum	Symmetrie-Klasse
1									triklin-pedial
2								1	triklin-pinakoidal
3						1p			monoklin-sphenoidisch
4		1							monoklin-domatisch
5		1				1		1	monoklin-prismatisch
6						3u			rhombisch-bisphenoidisch
7		2u				1p			rhombisch-pyramidal
8		3u				3u		1	rhombisch-bipyramidal
9						1	1 vierz.		tetragonal-bisphenoidisch
10				1p					tetragonal-pyramidal
11	1			1				1	tetragonal-bipyramidal
12				1		2+2g			tetragonal-trapezoedrisch
13		2g				1+2g	1 vierz		tetragonal-skalenoedrisch
14		2+2g		1p					ditetragonal-pyramidal
15	1	2+2g		1		2+2g		1	ditetragonal-bipyramidal
16					1p				trigonal-pyramidal
17					1		1 sechsz.	1	trigonal-rhomboedrisch
18					1	3gp			trigonal-trapezoedrisch
19		3g			1p				ditrigonal-pyramidal
20		3g			1	3g	1 sechsz	1	ditrigonal-skalenoedrisch
21	1				1				trigonal-bipyramidal
22	1	3g			1	3gp			ditrigonal-bipyramidal
23			1p						hexagonal-pyramidal
24	1		1					1	hexagonal-bipyramidal
25			1			3+3g			hexagonal-trapezoedrisch
26		3+3g	1p						dihexagonal-pyramidal
27	1	3+3g	1			3+3g		1	dihexagonal-bipyramidal
28					4pg	3g			tetraëdrisch-pentagondodekaedrisch
29	3g				4g	3g	4sechsz.	1	dyakisdodekaëdrisch
30				3g	4g	6g			pentagonikositetraedrisch
31		6g			4gp	3g	3 vierz.		hexakistetraedrisch
32	3g	6g		3g	4g	6g	4sechsz.	1	hexakisoktaëdrisch

Zur Erläuterung der Übersicht sei vermerkt, daß man mit Pedion eine nur durch eine Fläche gebildete Kristallform bezeichnet. Ein Pinakoid ist ein Paar paralleler gleichberechtigter Flächen. Doma und Sphenoid sind Flächenpaare, die sich unter spitzen Winkeln schneiden und die durch eine Symmetrieebene oder eine

zweizählige Achse miteinander verbunden sind. Ein Prisma besteht aus 3, 4, 6, 8, 12 Flächen, die sich in parallelen Kanten schneiden. Sie sind alle untereinander oder nur paarweise gleich. Die Querschnitte solcher Prismen sind gleichseitige 3-, 4-, 6-Ecke oder 6-, 8-, 12-Ecke mit nur abwechselnd gleichen Winkeln. Unter Pyramiden versteht man 3-, 4-, 6-, 8-, 12-flächige Gebilde, die durch die Wirkung einer ausgezeichneten 3-, 4-, 6-zähligen Achse entstehen, die schief auf der Ausgangsfläche steht. Im Grundriß ergeben sich die gleichen Figuren wie bei den Prismen. Ein Rhomboeder (Abb. 16)

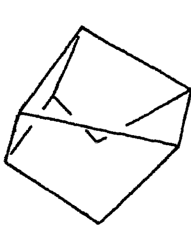


Abb. 17. Trigonales Trapezoeder

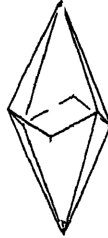


Abb. 18. Ditrigonales Skalenoeder.

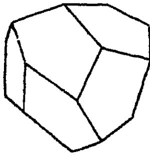


Abb. 19. Tetraedrisches Pentagondodekaeder.

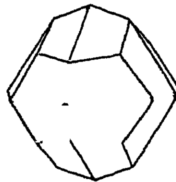


Abb. 20. Dyakisdodekaeder.

besitzt sechs gleiche Pol- und sechs diesen gleiche auf- und absteigende Mittelkanten. Ein Trapezoeder (Abb. 17) besitzt auf- und absteigende, abwechselnd gleiche Mittelkanten und eben soviele gleiche Polkanten. Man unterscheidet je nach der Anzahl der Flächen trigonale, tetragonale und hexagonale Trapezoeder. Tetragonale und ditrigonale Skalenoeder besitzen gleiche auf- und absteigende Mittelkanten und zweimal so viel paarweise gleiche Polkanten (Abb. 18). Durch die Vorsilben Di- und Bi- wird eine Verdoppelung angezeigt: Bisphenoid entsteht durch Gegenüberstellen zweier Sphenoide auf gemeinsamer Achse, Bipyramiden sind zwei Pyramiden mit gemeinsamer Grundfläche. Ditrigonal, ditetragonal und dihexagonal heißen Formen, bei denen 6-, 8-, 12-Seite im Querschnitt entstehen mit nur abwechselnd gleichen Winkeln. Ein tetraedrisches Pentagondodekaeder, ein Dyakisdo-

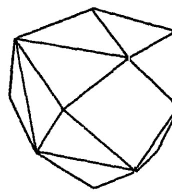


Abb. 21. Hexakistetraeder

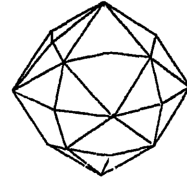


Abb. 22. Hexakisoktaeder.

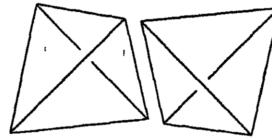
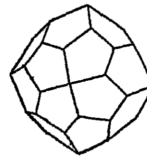


Abb. 23. Negatives und positives Tetraeder.



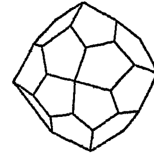


Abb. 24. Linkes und rechtes Pentagonikositetraeder.

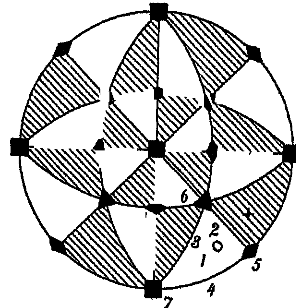


Abb. 25. Kugelteilung durch die Symmetrieelemente der pentagonikositetraedrischen Kristallklasse.

dekaeder, ein Hexakistetraeder sind in Abb. 19—21 dargestellt, ein Hexakisoktaeder, ein Tetraeder und ein Pentagonikositetraeder in Abb. 22, 23, 24.

In der Tabelle bezeichnet g bei Ebenen und Achsen gleichwertige Gebilde, u ungleichwertige, p polare Achsen z. B. bei Rohrzucker (Abb. 5), deren Enden kristallographisch verschiedene Flächen treffen.

In den stereographischen Polprojektionen stellt man die Spuren der Symmetrieebenen mit der Zeichenebene durch ausgezogene Linien dar. Für die Symmetrieachsen benutzt man zur Kennzeichnung Symbole, vgl. Abb. 25

Kristallsysteme. Man pflegt diese 32 Gruppen in 7 Systeme einzuteilen. In ihnen vereinigt man die Klassen, bei denen Symmetrieelemente fehlen oder in gleicher Weise vorherrschen.

Im triklinen System fehlen Symmetrieelemente oder es ist nur ein Symmetriezentrum vorhanden;

im monoklinen ist eine Symmetrieebene allein oder mit einer zweizähligen Achse verbunden vorhanden;

im rhombischen stehen nach drei ausgezeichneten Richtungen Symmetrieebenen oder zweizählige Symmetrieachsen aufeinander senkrecht, oder es sind zwei Ebenen mit einer Achse kombiniert;

im tetragonalen System besteht eine vierzählige Hauptachse oder Drehspiegelungsachse,

im trigonalen eine dreizählige Hauptachse oder sechszählige Drehspiegelungsachse;

im hexagonalen eine sechszählige Hauptachse,

im regulären bestehen vier dreizählige Symmetrieachsen, nach den Ecken des Würfels gerichtet.

Meroedrie; korrelate Formen. Eine ältere Nomenklatur der Kristallsysteme gründet sich auf die Tatsache, daß mit vermindertem Symmetriegrad eine Verringerung der Flächenzahl der allgemeinsten Form Hand in Hand geht. Die vollflächigen Formen werden Holoeder genannt. Teilflächigkeit oder Meroedrie bedingt Hemieder, Tetartoeder, Ogdoeder, je nachdem $1/2$, $1/4$, $1/8$ von der Flächenzahl des Holoeders übrig bleibt. Da die Meroedrierung in verschiedener Weise erfolgen kann, so bekommt man Formen, die kongruent oder spiegelbildlich gleich sind. Man nennt sie korrelate Formen. Kongruente Polyeder können durch Drehung ineinander übergeführt werden; spiegelbildlich gleiche bezeichnet man als gewendet oder enantiomorph, sie verhalten sich zueinander, wie die rechte Hand zur linken. Formen mit polaren Achsen heißen hemimorph (Abb. 5). So zeigt Abb. 23 zwei kongruente positive und negative Tetraeder, Abb. 24 zwei enantiomorphe rechts und links Pentagonikositetraeder

Sieben einfache Formen in jeder Symmetrieklasse. Ist die Symmetrie eines Körpers gegeben, so lassen sich aus der Polfigur die möglichen Formen ableiten. Ist z. B. die des Pentagonikositetraeders gegeben mit 13 Symmetrieachsen, so ergibt sich daraus die Kugelteilung der Abb. 25. Die Oberfläche der Kugel ist in 48 Bereiche eingeteilt, von denen jedoch immer nur 24 symmetrische gleichberechtigt sind. Fällt somit der Flächenpol in einen schraffierten Bereich, etwa +r, so tritt er der

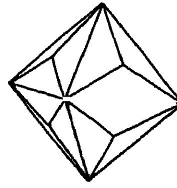


Abb. 26.
Triakisoktaeder.

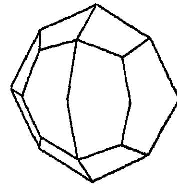


Abb 27
Ikositetraeder.

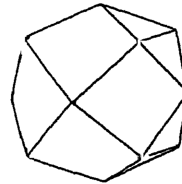


Abb. 28.
Tetrakishexaeder.

Symmetrie entsprechend in der oberen Halbkugel zwölfmal in allen schraffierten Bereichen, in der unteren zwölfmal in den weißen auf Wir bekommen so das Abbild einer Form mit 24 Flächen, ein rechtes Pentagonikositetraeder. Fällt ein Pol der oberen Kristallhälfte in einen weißen Fundamentalbereich, so entspricht er einem linken Pentagonikositetraeder.

Werden durch Hinzufügen von 9 Symmetrieebenen sämtliche 48 Fundamentalbereiche gleichberechtigt, so bekommen wir die holoedrische Abb 22, das Hexakisoktaeder.

Auf dem Fundamentalbereich kann der Flächenpol bestimmte Lagen annehmen. Da ein Dreieck vorliegt, so sind sieben typische Flächenlagen möglich: 1. der Pol liegt im Innern des Dreiecks; 2—4. er liegt auf den Seiten, 5—7. auf den Ecken des Dreiecks. Für die pentagonikositetraedrische Klasse erhalten wir so : 1. Pentagonikositetraeder; 2. Triakisoktaeder; 3. Ikositetraeder; 4. Tetrakishexaeder;

5. Rhombendodekaeder; 6. Oktaeder; 7. Hexaeder (vgl. Abb. 26, 27, 28).

Da die Pole mit Ausnahme von 1 gleichzeitig in r- und l-Bereichen liegen, so kann nur bei 1 eine korrelate Form auftreten. Geometrisch entsprechen die Formen 2 bis 7 den entsprechenden der holoedrischen Gruppe, ihre kristallographische Symmetrie ist jedoch eine andere

In jeder Kristallklasse lassen sich auf der Konstruktionskugel solche Bereiche abgrenzen, die allerdings im rhombischen, monoklinen und triklinen System etwas willkurlich gewählt werden, um eine gleichartige Bezeichnung durchzufuhren Daraus ergibt sich, daß neben der allgemeinsten Form in jeder Symmetrieklasse noch sechs weitere typische Flachenlagen moglich sind.

Die Bezeichnungsweise der Korrelate erfolgt nach bestimmtem Schema Im regularen System ist der Flachenkomplex des Hexakisoktaeders Abb. 29a maßgebend; im tetragonalen und trigonalhexagonalen System der einer ditetragonalen und dihexagonalen Bipyramide (Abb. 29b, c). Hier ist noch die Unterscheidung unten und oben, im trigonalen dazu vorn und hinten moglich. Auch im rhombischen, monoklinen und triklinen System kommt man mit den acht Bezeichnungen positiv, negativ, rechts, links, vorn, hinten, oben, unten aus.

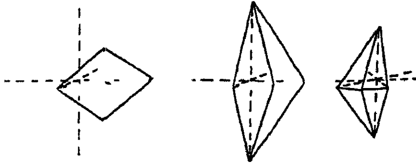


Abb 29a—c Bezeichnungsweise korrelater Formen

Ermittlung des Symmetriecharakters. Da der Symmetriecharakter der Kristalle in der Verteilung gleicher morphologischer Elemente zum Ausdruck kommt, so läßt sich durch Winkelmessung die Bestimmung der Symmetrieklasse ausführen. Überträgt man die durch diese Untersuchung gewonnenen Resultate auf die Polfigur, so ergibt sie sich aus der Polverteilung unmittelbar, falls der Kristall genügend flächenreich ist. Fast in allen Fallen kann man sich bei flächenarmen Kristallen helfen, indem man auf die Kristallflächen Lösungen einwirken läßt. Dabei entstehen auf den ursprünglich glatten Flächen Ätzgrübchen und schließlich Hügel, die von gleichartig angeordneten, gesetzmäßig gelagerten Ebenen begrenzt werden, die häufig allgemeinsten einfachen Formen angehoren. In Abb. 30a—e sind die auf den Wurfeln der 5 Klassen des regularen Systems auftretenden Figuren gezeichnet Durch die Lage der Ätzfigur auf der Fläche zur kristallographischen Umgrenzung derselben kommt die wahre Flächensymmetrie zum Ausdruck:

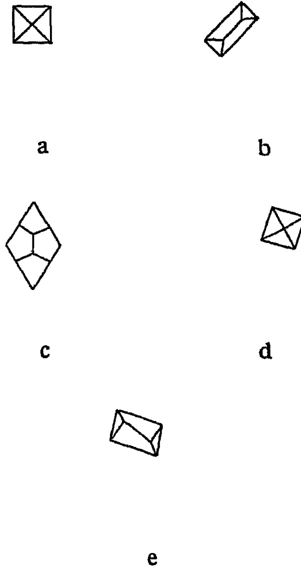


Abb. 30a—e.
Ätzeindrucke auf den Hexaederflachen der 5 Symmetrieklassen des regularen Systems zur Unterscheidung zwischen geometrischer und kristallographischer Symmetrie.

Abb. 30a Tetrasymmetrisch nach den Diagonalen und Seiten des Quadrats (hexakisoktaedrische Klasse z. B. Bleiglanz);

Abb. 30b. Disymmetrisch nach den Diagonalen des Quadrats (hexakistetraedrische Klasse z. B. Borazit);

Abb. 30c Disymmetrisch nach den Seiten des Quadrats (dyakisdodekaedrische Klasse z. B. Pyrit);

Abb. 30d Die Ätzfigur besitzt einen vierzähligen Drehungsmittelpunkt (pentagonikositetraedrische Klasse z. B. Sylvin);

Abb. 30e. die Ätzfigur besitzt einen zweizähligen Drehungsmittelpunkt (tetraedrisch-pentagondodekaedrische Klasse z. B. Natriumchlorat).

Sind nun die Flächen mono-, di-, tri-, tetra-, hexasymmetrisch, so stehen 1, 2, 3, 4, 6 Symmetrieebenen und entsprechende Symmetrieachsen auf ihnen senkrecht; haben die Flachen nur Drehungsmittelpunkte, so sind nur die gleichzähligen

Symmetrieachsen vorhanden. Asymmetrische Ätzfiguren zeigen das Fehlen senkrecht zur Fläche stehender Symmetrieelemente an.

Die Methode der Ätzeindrücke kann benutzt werden, um korrelate Formen zu unterscheiden. So sind sie auf den Rhomboedern z und p des Quarzes (Abb. 3) durchaus verschieden. Übersichtlich werden die Resultate, wenn man durch einseitig geätzte Platten gegen einen Lichtpunkt blickt. Es entsteht dann eine Lichtfigur, die in der Verteilung der Lichtknoten und Linien die Symmetrie erkennen läßt. In Abb. 31a, b sind am Quarz gewonnene Lichtfiguren abgebildet; a gilt für Flußsäureätzung bei gewöhnlicher Temperatur, b für Ätzung mit $NaPO_3$ bei 600—700°. In dem einen Fall besitzt Quarz eine dreizählige Hauptachse, in dem anderen Fall eine sechszählige Achse,



Abb. 31a, b
Lichtfiguren einer bei Zimmertemperatur geätzten Quarzkugel (a) und einer bei ca. 700° C geätzten (b) (nach R. Nacken)

die einer über 575° stabilen Modifikation zukommt.

Die Beobachtungen sind an kleinen polierten Kugeln gemacht. Da man eine unendliche Zahl von Flächenrichtungen auf der Kugel zur Verfügung hat, so geben derartige Kugelversuche eindeutige Resultate. So ist die Untersuchung von Lösungs- und Ätzgebilden an Kugeln zu einer wichtigen Arbeitsmethode geworden bei der Ermittlung des Symmetriecharakters. Es entstehen auf solchen Kugeln zunächst in symmetrischer Verteilung Ätzgrübchen, die sich zu Zonen stärkerer Ätzung zusammenschließen, schließlich krumme Flächen, die in Graten zusammenstoßen. Die Verteilung dieser Gebilde wird von der Symmetrie des Kristalls beherrscht, so daß die Ätzung Auskunft gibt über die Ausdehnung des Fundamentalbereichs in einer Kristallklasse. Eine weitgehend aufgelöste Alaunkugel ist in Abb. 32 dargestellt.

Messung der Flächenwinkel. Sie kann in einfachen Fällen mit dem Anlegegoniometer ausgeführt werden. Es ist das ein Transporteur mit einem oder zwei beweglichen Schenkeln, die von der Gradteilung getrennt werden können.

Genauere Resultate liefert das Reflexionsgoniometer. Hier benutzt man die Eigenschaft der glatten Kristallflächen, einen auf sie fallenden Lichtreflex zu spiegeln. Ein Spaltbild wird durch ein Kollimatorrohr auf den an der Drehachse eines



Abb. 32. Lösungsgebilde aus einer Alaunkugel (nach H. Bauhans)

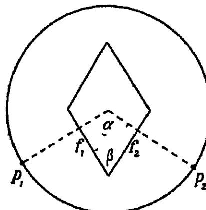


Abb. 33. Beziehung zwischen dem inneren und äußeren Flächenwinkel zum Normalenwinkel zweier Flächen.

horizontalen Teilkreises befestigten Kristall geworfen. Fällt der von der Fläche f_1 reflektierte Strahl in ein mit dem Kollimator in einer Ebene stehendes Fernrohr, so steht die Fläche senkrecht zu dieser Ebene. Justiert man den Kristall so, daß eine Kante von f_1 mit einer anderen Fläche f_2 ebenfalls dazu senkrecht steht, und bringt man diese Kante durch Zentrieren möglichst in die Mitte des Teilkreises, so wird durch Drehen auch die Fläche f_2 den Reflex in das Fernrohr werfen. Der Winkel α, um den der Kristall gedreht werden muß, ist der äußere Flächenwinkel. Er ist, wie Abb. 33 zeigt, gleich dem Normalenwinkel der Flächen f_1 und f_2 und damit gleich dem Polabstand p_1 und p_2 auf der Kugel. Der innere Flächenwinkel β ist gleich $2R-\alpha$.

Zu eingehenden kristallographischen Untersuchungen, besonders zu Bearbeitungen der Kugelversuche sind zweikreisige Goniometer konstruiert worden, bei denen das Objekt auf der Achse eines zweiten Teilkreises sitzt, der senk-

recht auf dem Teilkreis des gewöhnlichen Goniometers steht.

Gesetz der rationalen Achsenabschnitte, Zonen. In Abb 25 ist die Lage eines Pols innerhalb und auf den Seiten des Fundamentaldreiecks nur so lange eine willkürliche, als es sich um eine rein geometrische Konstruktion handelt. In der Kristallwelt werden die Pollagen und die damit verbundenen Flächenlagen durch das Gesetz der rationalen Achsenabschnitte beherrscht.

Um die Lagen der Flächen eines Kristallpolyeders im Raum zu bestimmen, benutzt man Koordinatenkreuze, die aus drei Kantenrichtungen dieses Polyeders, die nicht in einer Ebene liegen, zusammengestellt werden. Versteht man unter einer kristallographischen Zone eine Schar von Flächen, die sich in parallelen Kanten schneiden, z. B. die sechs Flächen des hexagonalen Prismas a in Abb 3a, und bezeichnet man die gemeinsame Kantenrichtung als Zonenachse, so wählt man zweckmäßig drei wichtige Zonenachsen zu Koordinaten. Man gelangt so zu

1. drei senkrecht aufeinanderstehenden vertauschbaren Achsen a, a, a, im regulären System;

2 drei senkrecht aufeinanderstehenden nicht vertauschbaren Achsen a, b, c, im rhombischen System;

3. drei senkrecht aufeinanderstehenden Achsen, von denen zwei vertauschbar sind, a, a, c, im tetragonalen System;

4. drei nicht vertauschbaren Achsen a, b, c, von denen b auf a und c senkrecht steht, a mit c einen von 90° abweichenden Winkel β einschließt, im monoklinen System;

5. drei nicht vertauschbaren Achsen a, b, c, die sich schiefwinklig schneiden, im triklinen System.

6 Im trigonalen und hexagonalen System legt man ein vierachsiges Koordinatensystem zugrunde, in dem drei vertauschbare Achsen sich in einer Ebene unter 120° schneiden, auf der eine davon verschiedene Achse c senkrecht steht

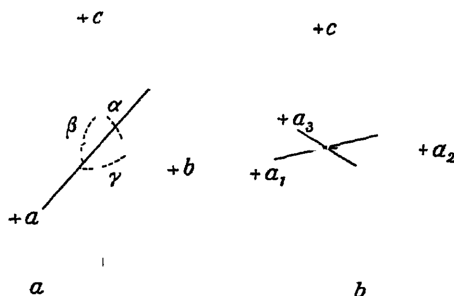


Abb 34a, b
Kristallographische Achsenkreuze

Man stellt die Achse a von vorn nach hinten, b von rechts nach links und c von oben nach unten und rechnet die in dem Oktanten vorn oben rechts gelegenen Richtungen positiv und bezeichnet die Winkel nach der Abb 34a mit α, β, γ. Im hexagonalen Achsenkreuz wählt man die Bezeichnung wie in Abb. 34b; man stellt c senkrecht von oben nach unten und die a_2-Achse von rechts nach links.

In einem solchen Koordinatenkreuz kann die Flächenlage bestimmt werden durch die Abschnitte, die sie auf den Achsen a, b und c erzeugt Zur Bestimmung der relativen Lage, auf die es ja nur ankommt, genügt dazu die Feststellung des Verhältnisses der Achsenabschnitte. Bestimmt man nun an einer willkürlich gewählten am Kristall vorhandenen Fläche f, welche drei Achsen gleichzeitig schneidet,

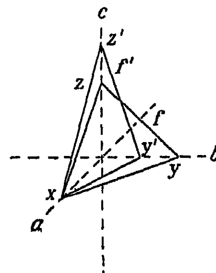


Abb. 35.

dieses Verhältnis Ox Oy · Oz, so können an dem Kristall nur solche Flächen auftreten, bei denen das Verhältnis ihrer Achsenabschnitte sich ausdrücken läßt durch m Ox · n.Oy . p Oz, worin m, n, p ganze rationale Zahlen sind einschließlich des Wertes unendlich Eine Fläche f' ist nur dann kristallonomisch, wenn das Verhältnis Ox . Oy' : Oz' in einer solchen Beziehung zu dem der Ausgangsfläche steht. In der Abb. 35 ist das der Fall, da Oy' = $^1/_2$Oy, Oz' = $^3/_2$Oz ist, also Ox: $^1/_2$Oy : $^3/_2$Oz = 2 Ox · Oy : 3 Oz. Bezeichnet man das Grundverhältnis Ox : Oy · Oz mit a : b : c und bringt man, was in jedem Falle möglich ist, b auf den Wert 1, so ist der Ausdruck a : 1 : c für einen bestimmten Stoff charakteristisch. Die Zahlenwerte von a und c sind im allgemeinen nicht rational z. B. für Schwefel 0,8130.. : 1 : 1,9030.. . Nur im regulären System ist das der Fall. Im tetragonalen und hexagonalen System ist nur das Verhältnis a : c zu bestimmen z. B. bei Quarz 1 ; 1,0999.... Die Wahl der Ausgangsfläche, die das

Achsenverhältnis bestimmt, wird nach Zweckmäßigkeitsgründen getroffen, so daß sich möglichst einfache Verhältnisse ergeben.

Bezeichnung der Flächenlagen durch Indizes. Durch das Verhältnis ihrer Achsenabschnitte ist innerhalb des gegebenen Koordinatensystems die Lage einer Kristallfläche eindeutig bestimmt. Da die Wahl der Achsenkreuze den Symmetrieverhältnissen des Kristalls Rechnung trägt, so darf die so gewonnene Bezeichnungsweise diesem nicht widersprechen An Stelle der Bezeichnungen durch die Achsenabschnitte wird eine für Berechnungen geeignetere Form benutzt, die man erhält durch eine Umformung in Indizes h, k, l (sog. Millersche Indizes). Die Umformung erfolgt nach der Gleichung:

$$\frac{a}{m.a}:\frac{b}{n.b}:\frac{c}{p.c} = h:k:l,$$

worin a : b : c das Verhältnis der Achsenabschnitte der Ausgangsfläche ist, ma nb : pc das der zu bestimmenden Fläche. Ist z. B bei einem Körper des regulären holoedrischen Systems $m = 1, n = {}^3/_2, p = 3,$ so verhält sich $h \cdot k . l = 3 \cdot 2 \cdot 1.$ Die Indices, die man stets in ganzen Zahlen ausdrücken kann, pflegt man nebeneinander zu schreiben: (321) und schließt sie in runde Klammern ein, wenn nur eine bestimmte Fläche gemeint ist. {321} in geschweiften Klammern soll die Gesamtheit der Flächen einer einfachen Kristallform, hier die 48 Flächen eines Hexakisoktaeders bedeuten. Es gilt immer die erste Zahl für die Achse a, die zweite für b und die dritte für c. Man erhält die Gesamtheit der Indizes unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse durch sinngemäße Vertauschung der Achsen. Die negativen Werte werden durch ein Minuszeichen über der Zahl dargestellt, z. B. die Gegenfläche von (321) mit ($\bar{3}\bar{2}\bar{1}$). Zu beachten ist, daß die Achsenabschnitte verhältnismäßig um so größer sind, je kleiner die Indices. Ist der Wert des Achsenabschnittes unendlich groß, läuft die Fläche einer Achse parallel, so wird der zugehörige Index 0.

Das Gesetz der rationalen Achsenabschnitte läßt sich auch als Gesetz der rationalen Indizes bezeichnen: Die Indizes irgendeiner möglichen Kristallfläche, bezogen auf die Ausgangsfläche, sind rationale ganze Zahlen mit Einschluß von 0. Sie übersteigen nur selten die Zahl 6, meist sind kleinere Zahlen vertreten. Eine Ausnahme machen die vizinalen Flächen, z. B., ganz flache Tetrakishexaeder (Abb. 28) bei Flußspat, die sich der Würfelform nähern.

Zonenregel. Durch zwei an einem Kristall vorhandenen Zonen ist eine neue kristallographisch mögliche Form bedingt, deren Indices sich nach folgendem Schema ableiten lassen In Abb. 36 liegt f in den Zonen a b und c d Man bildet zunächst die Zonensymbole, d. h man bestimmt die durch Indices ausgedrückten Richtungen der Zonenachsen im Koordinatensystem Diese Symbole $[u_1v_1w_1]$ und $[u_2v_2w_2]$ findet man, indem man die Indices der betreffenden Flächen zweimal hintereinander schreibt und in gleiche Stellung übereinandersetzt, man streicht

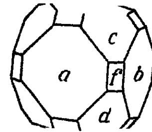


Abb 36.

vorn und hinten eine Stelle ab und bildet durch kreuzweises Multiplizieren und Subtrahieren die Indizes der Zonenachsen.
$[u_1v_1w_1]$ von a b = (0 0—1.0) (0.0—0.1) (1.1—0.0) = [001]
$[u_2v_2w_2]$ von d c = [1$\bar{1}$0]

Mit den Zonensymbolen verfährt man in gleicher Weise und erhält für die Fläche f als Indizes (110)

Liegt eine Fläche symmetrisch zu zwei kristallographisch gleichberechtigten Flächen, so erhält man deren Indizes durch Addition:

f aus a und b: a(100), b(010); f(110);
f aus c und d: c(111), d(11$\bar{1}$), f(110).

Umgekehrt läßt sich aus den Indices ein Schluß ziehen auf die Art des Abstumpfens. Allgemein läßt sich durch Addition von zwei Flächensymbolen eine neue, die Kante (im allgemeinen nicht gerade) abstumpfende Fläche bilden. Bemerkenswert ist, daß die so aus zwei häufig auftretenden Flächen gewonnene neue Fläche im Vergleich zu diesen weniger häufig am Kristall auftritt. Durch wiederholte Addition der Indices benachbarter Flächen erhält man Scharen von Flächen, deren Vorkommen an einem Kristall immer seltener wird (Komplikationsregel).

Berechnung der Kristalle. Im regulären System genügt zur Beschreibung der Kristalle die Angabe der Flächensymbole und des Symmetriegrades. Bei den in den übrigen Klassen auftretenden Stoffen zeigen sich bestimmte Elemente, Achsenverhältnis, Winkel zwischen den Koordinaten, deren

Zahlenwerte von Stoff zu Stoff variieren, aber für jeden unter konstanten Bedingungen gleichbleiben. Demnach sind neben der Angabe der Symmetrie, der Flächensymbole noch zu ermitteln

im regulären System 0 Bestimmungsstücke
im trigonalen, im tetragonalen, im hexagonalen System 1 Bestimmungsstück
im rhombischen System 2 Bestimmungsstücke
im monoklinen System 3 Bestimmungsstücke
im triklinen System 5 Bestimmungsstücke

Die Berechnung der Zahlenwerte dieser Achsenelemente erfolgt nach den Regeln der sphärischen Trigonometrie. Es sind am Kristall hierzu mindestens eine gleiche Anzahl von einander unabhängigen Winkelgrößen festzustellen So ist das trikline Kupfervitriol erst bestimmt durch die Angaben

$CuSO_4$ $5H_2O$, triklinpinakoidal, a . b c $= 0{,}56$ 1 · 0,55, $\alpha = 90^0 39'$, $\beta = 106^0 49'$, $\gamma = 77^0 37'$ Die in Abb 6 bezeichneten Flächen haben die Indizes a(100), b(010), c(001), o(11$\bar{1}$), p(110)

Zwillingskristalle. Unter den Verwachsungen von Kristallindividuen findet man häufig solche, die durch gesetzmäßige Vereinigung

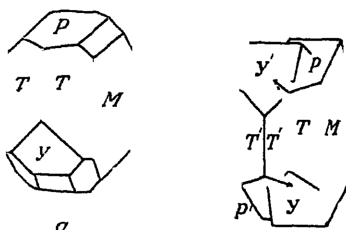


Abb 37a, b Einfacher Orthoklaskristall (a) mit einem zweiten verwachsen: sog. Karlsbader Zwilling (b)

zweier oder mehrerer Individuen entstanden sind Man bezeichnet diese Erscheinung als Zwillings- bzw Viellingsbildung Manche Mineralien, z. B. Feldspate, sind dadurch ausgezeichnet, daß Verwachsungen häufiger sind, als einfache Kristalle. Abb 37 zeigt einen einfachen Orthoklas und einen sog. „Karlsbader“ Zwilling. Durch die Zwillingsbildung versucht der Kristall höhere Symmetrie vorzutäuschen, als dem Einzelindividuum zukommt, besonders dann, wenn eine gleichmäßige Durchdringung stattfindet und dabei die an Zwillingen auftretenden einspringenden Flächen- und Kantenwinkel fehlen. Man kennzeichnet die Zwillinge durch die Angabe ihrer gegenseitigen Orientierung zu einer Ebene oder Achse. Je nach der Art der Verwachsung spricht man von Berührungszwillingen oder Durchdringungszwillingen Abb 38 zeigt Gipskristalle verzwillingt nach der gestrichelten Ebene (100), Abb 39 einen Durchdringungszwilling von Pyrit nach (110). Dem Gipszwilling kommt eine Symmetrieebene (100) zu, die dem einfachen Kristall fehlt. Beim Pyritzwilling zeigen sich außer den am Einzelindividuum (Abb. 8) vorhandenen drei Hauptsymmetrieebenen, auch die dort fehlenden 6 Nebensymmetrieebenen.

Bisweilen erfolgt eine wiederholte, polysynthetische Zwillingsbildung nach ein und demselben Gesetz z B bei den Plagioklasen nach dem sog Albitgesetz nach (010) Wird die Durchdringung der Individuen eine innige, so kann eine fast vollkommene Erhöhung der Symmetrie erreicht werden Sind die Winkel-

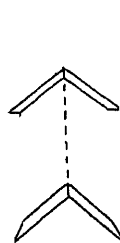


Abb. 38 Gipszwilling

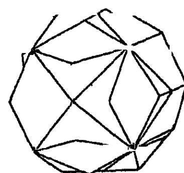


Abb 39 Durchdringung zweier Pyritkristalle (Pentagondodekaeder) symmetrisch zu Rhombendodekaederflächen

werte zwischen einzelnen Kristallflächen solchen Werten angenähert, wie sie in anderen Systemen regelmäßig auftreten, z B ein Prismenwinkel im rhombischen System von annähernd 120° (Aragonit), so ahmen solche Kristalle häufig Formen der höher symmetrischen Klasse nach. Bei feinlamellarer Verzwilligung spricht man von Pseudosymmetrie oder Mimesie, wenn dies regelmäßig der Fall ist. Man hat sogar Kristalle hoher symmetrischer Klassen auf eine bei den elementaren Bausteinen vorhandene Verzwilligung zurückzuführen versucht.

II Beziehungen zwischen der kristallographischen Symmetrie und der Symmetrie physikalischer Vorgänge.

Für die Untersuchung der Mineralien und besonders der die Gesteine aufbauenden Komponenten kommen neben chemisch-analytischen Methoden solche in Frage, deren Grundlagen durch die physikalische Kristallographie gegeben sind. Sie gestatten eine exakte Beschreibung eines Stoffes, so daß danach ein Wiedererkennen möglich ist und lassen sich auf

kristallisierte Stoffe beliebiger Herkunft ausdehnen.

Besonders die optischen Meßverfahren finden überall da Anwendung, wo es sich um die Identifizierung durchsichtiger kristalliner Körper handelt, bei denen die chemische Analyse allein nicht ausreicht oder zu umständlich ist. Ein großer Vorteil besteht in der Anwendung mikroskopischer Methoden.

Physikalische Kristallographie Bei der Untersuchung der Stoffe in Beziehung auf ihr Verhalten gegenüber physikalischen Eigenschaften betrachtet man sie als den Raum kontinuierlich erfüllende Körper. Für Kristalle ist dabei vor allem die Einsicht wichtig, daß die Eigenschaften durch die Symmetrie beeinflußt werden. — Unter den physikalischen Größen unterscheidet man solche, zu deren Beschreibung eine Zahl genügt — skalare Größen — und solche, zu deren eindeutiger Beschreibung dazu noch die Angabe einer Richtung nötig ist — vektorielle, bivektorielle oder tensorielle Größen. Bei den vektoriellen Eigenschaften im engeren Sinne sind Richtung und Gegenrichtung verschieden, bei den bivektoriellen nicht So ist z B in diesem Sinne vektoriell die Wachstumsgeschwindigkeit, die sich in der Form eines schwebend gebildeten Kristalls äußert Bei manchen Symmetrieklassen besitzen Richtung und Gegenrichtung verschiedene Werte der Geschwindigkeit: z. B bei dem hemimorph kristallisierenden Rohrzucker (Abb. 5). Die Erscheinungen, welche unter dem Bild einer Strömung beschrieben werden können, z B. die Wärmebewegung, besitzen bivektoriellen Charakter. Skalare Eigenschaften sind z. B. das spez. Gewicht, die spez. Wärme.

Beziehungen zwischen der Kristallform und den physikalischen Eigenschaften können sich nur bei vektoriellen und bivektoriellen Erscheinungen ergeben. Für diese Abhängigkeit erhält man ein anschauliches Bild, wenn man von einem Mittelpunkt aus die zu den verschiedenen Richtungen gehörigen Zahlenwerte als proportionale Strecken abträgt. Die Endpunkte dieser Strecken liegen auf Oberflächen, die Kugeln, zwei- und dreiachsige Ellipsoide, oder Figuren von komplizierterem Bau sein können. Sie besitzen aber einen bestimmten Symmetriegrad und sind an die kristallographische Symmetrie der Kristallklasse insofern gebunden, als die kristallographische Symmetrie, die erfahrungsgemäß den niedrigsten Grad besitzt, in der Symmetrie des physikalischen Vorgangs enthalten sein muß. Dementsprechend muß auch die Orientierung der Figuren zu den Kristallformen durch gemeinsame Symmetrieelemente bedingt sein. So wird die Rotationsachse eines Rotationsellipsoids mit den Hauptachsen im hexagonalen, trigonalen oder tetragonalen System zusammenfallen müssen. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt ein Kristallstück, das nicht notwendig Flächenumgrenzung zeigen muß, so ist verständlich, daß sich in jedem Punkt der räumlich beliebig ausgedehnt gedachten Masse solche Figuren legen lassen, die alle so angeordnet sein müssen, daß gleichberechtigte Richtungen im Raum gleiche Lagen besitzen. Daraus ergibt sich folgender Satz: In einem homogenen Kristall sind parallele Richtungen gleichberechtigt; die physikalischen Eigenschaften wechseln gesetzmäßig mit der Richtung an allen Stellen des Kristalls in der gleichen Weise.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß für keinen Kristall gleichzeitig alle vektoriellen Eigenschaften durch Kugeln darstellbar sind, wie in amorphen Körpern (soweit diese nicht einem Zwang unterworfen sind). Hierauf gründet sich die Methode zur Unterscheidung amorpher und kristalliner Körper

Von der Form abhängige Größen sind:

vektoriell: Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit, pyro- und piezoelektrische Erscheinungen, Translation,

bivektoriell: Kohäsionseigenschaften, Elastizität, Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, thermoelektrisches Verhalten, magnetische und elektrische Induktion, Lichtbewegung

Besteht keine Abhängigkeit der Vektorgrößen von der Richtung, so nennt man einen Kristall für diese Eigenschaft isotrop, sonst anisotrop Eine Achse der Isotropie nennt man die Rotationsachse eines Ellipsoids, da die unter gleichem Winkel zu ihr stehenden Neigungen gleichberechtigt sind.

Von der Form unabhängige Größen bieten in kristallographischer Hinsicht nichts Besonderes; hier sind zu nennen: Dichte, spez. Wärme, spez. Schmelz- und Umwandlungswärme.

Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit. Ein im Schmelzfluß oder in der Lösung wachsendes Kristallpolyeder vergrößert sich, indem seine Flächen sich parallel mit sich selbst nach außen hin verschieben. Die Geschwindigkeit, mit der die Verschiebung erfolgt, ist konstant unter konstant bleibenden äußeren Bedingungen. Trägt man nach

allen Richtungen von einem Mittelpunkt aus proportional den Geschwindigkeiten Strecken ab, so erhält man Bezugsflächen mit der Symmetrie der für die Kristallklasse charakteristischen allgemeinen einfachen Form. Bewegt sich eine Fläche zwischen benachbarten schneller fort als diese, so verschwindet sie beim Weiterwachsen in einer Kante oder Ecke. Die langsamere gewinnt dagegen beim Wachsen an Ausdehnung. Von Einfluß auf die relativen Geschwindigkeiten sind fremde Zusätze, sog. **Lösungsgenossen**. Während z. B. in einer reinen Steinsalzlösung die Geschwindigkeit für eine Oktaederfläche größer ist, als für eine Würfelflasche, so ist das umgekehrte Verhalten in einer harnstoffhaltigen Lösung zu beobachten. Hier wächst das Oktaeder auf Kosten des Würfels. Man bezeichnet die Art der Flächenkombinationen als den **Habitus** des Kristalls. Die Mannigfaltigkeit der Formen vieler Mineralien (z. B. Kalkspat) ist auf die Wirkung solcher Lösungsgenossen zurückzuführen, und hierdurch finden die für bestimmte Fundorte charakteristischen Formen ihre Erklärung.

Die **Auflösungserscheinungen** entsprechen dem reziproken Vorgang. Lösungen greifen den Kristall am kräftigsten an Kanten und Ecken an, es entstehen hier neue Flächen (Prärosionsflächen), die das Bestreben haben, den Kristallkörper zu verrunden. Unter gewissen Umständen entsteht schließlich eine Lösungsform, die beim weiteren Verkleinern sich geometrisch ähnlich bleibt (Endkörper der Lösung).

Die Figur der Bezugsflächen für die Wachstums- oder Auflösungsgeschwindigkeit gibt die Symmetrieverhältnisse eines Kristalls in der vollkommensten Weise wieder, besonders tritt die Ausdehnung der Fundamentalbereiche hervor. So würde ein triklin-pedialer Kristall in dieser Hinsicht eine symmetrielose Figur ergeben, der Fundamentalbereich erstreckt sich hier über die ganze Kugeloberfläche.

Kohäsionseigenschaften. Unter Kohäsion sei verstanden der Widerstand, den die einzelnen Teile des Kristalls einer Trennung entgegensetzen. Dieser Widerstand ist im allgemeinen nach verschiedenen Richtungen verschieden. Bestimmte Richtungen sind durch Minima ausgezeichnet, senkrecht zu ihnen liegen dann Ebenen, nach denen die Trennung besonders leicht und glatt vonstatten geht: **Spaltflächen**. Da Richtung und Gegenrichtung der Kohäsion gleich ist, so haben wir hier bivektorielle Eigenschaften. Die Spaltflächen gehorchen wie die Kristallflächen den kristallographischen Grundgesetzen und der Symmetrie. Die Kohäsionsminima fallen erfahrungsgemäß meist mit kristallographischen Hauptachsen zusammen oder stehen senkrecht auf Symmetrieebenen, so daß die Spaltflächen selbst senkrecht auf den Achsen oder parallel zu den Ebenen stehen. Innerhalb einer Symmetrieklasse kann die Lage und Anzahl der Minima wechseln.

Im **regulären System** entstehen stets geschlossene Formen: Würfel (Steinsalz, Bleiglanz, Periklas), Oktaeder (Flußspat), Rhombendodekaeder (Zinkblende), im **tetragonalen, trigonalen** und **hexagonalen System** bestehen Spaltbarkeiten nach Basisflächen (Apophyllit, Beryll) oder Prismen (Rutil, Apatit) im **rhombischen, monoklinen** und **triklinen** System nach Pinakoiden und Prismen (Schwerspat, Gips, Hornblende, Feldspate). Nur im **trigonalen** System ist eine zu einer Achse geneigte Spaltbarkeit häufig. So spalten Kalkspat und die übrigen chemisch analog zusammengesetzten Karbonate nach der Fläche eines Rhomboeders. In den anderen Klassen ist diese Erscheinung seltener ausgeprägt, gleichwohl theoretisch möglich.

Man unterscheidet **verschiedene Grade der Spaltfähigkeit**: Sehr **vollkommen** z. B. Gips, Glimmer, Kalkspat; **vollkommen**: Steinsalz, Bleiglanz, Flußspat; **weniger vollkommen**: Pyroxen, Hornblende; **unvollkommen**: Granat. An ein und demselben Kristall, z. B. Gips (Abb. 9), läuft eine sehr vollkommene Spaltbarkeit der Fläche b parallel. Bricht man eine spitze Ecke ab, so bildet sich ein faseriger Bruch, indem nach zwei gleichberechtigten Flächen die unter einem Winkel zusammenstoßenden Spaltflächen entstehen. Schließlich läuft eine Spaltbarkeit senkrecht zu a, die ein muscheliges Aussehen besitzt. Spaltrichtungen können ein ausgezeichnetes Merkmal zu Erkennung eines Stoffes darbieten. Sie werden in der Petrographie verwertet z. B. zur Unterscheidung von Augit und Hornblende: Winkel zwischen (110) und (1$\bar{1}$0), 87° bzw. 124°.

Härte. Zu den Kohäsionseigenschaften läßt sich auch die **Härte** eines Kristalls rechnen, sofern man unter ihr den Widerstand gegen das Eindringen eines anderen Körpers versteht. Der Begriff läßt sich aber nicht bestimmt fassen, da bei den Kristallen die Abhängigkeit von der Richtung, der Einfluß von Spaltflächen, Gleit- und Translationsebenen hinzukommen. In der Mineralogie wird fast nur die **Ritzhärte** als ein bequemes Unterscheidungsmerkmal benutzt. Man nennt einen Körper härter als einen anderen, wenn er auf

diesem einen deutlichen Ritz beim Reiben mit einer Ecke zurückläßt. Um einen solchen zu erzeugen, muß naturgemäß vorher ein Eindringen in den zu prüfenden Kristall stattfinden. Zur feineren Untersuchung hat man Sklerometer gebaut. Die Einrichtung eines solches Instruments ist derart, daß unter einer Spitze von Stahl oder Diamant, die von oben belastet wird, der auf einem kleinen Wagen ruhende Kristall in bestimmter Richtung weggezogen werden kann. Die Härte ist proportional dem Gewicht, mit dem die Spitze belastet werden muß, damit ein Ritz auf der Platte entsteht.

Die so gemessene Härte zeigt vektorielle Eigenschaften. Richtung und Gegenrichtung können sich verschieden verhalten. Das ist z. B. auf der Rhomboederfläche eines Kalkspats deutlich zu beobachten. Auf der kurzen Diagonale eines Rhombus ist von der Polecke b zur Mittelecke a die Härte größer als umgekehrt. In Abb. 40 ist ein Schnitt durch ein Rhomboeder nach der kürzeren Diagnonale a b c d dargestellt. Die gestrichelten Linien parallel zu b d und a c geben die Spaltrichtung an. Es ist daraus verständlich, daß eine Nadel, die in der Richtung von a nach b über die Fläche gleitet, leichter Angriffspunkte findet und einen stärkeren Effekt erzielt, als umgekehrt, weil die Spaltflächen schief zur Oberfläche einfallen. Parallel zu Spaltrissen ist die Härte geringer, als senkrecht dazu. Man hat verschiedene Apparate ersonnen, um die Härteeigenschaft der Kristalle erfassen zu können. Sie beruhen auf dem Prinzip des Hobelns, Bohrens oder der Abnutzung. Untersucht man den Inhalt der durch Ritzen hervorgerufenen Furchen, so soll nach V. Poschl ein Unterschied mit der Richtung nicht mehr bestehen.

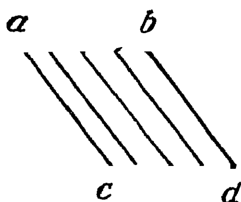
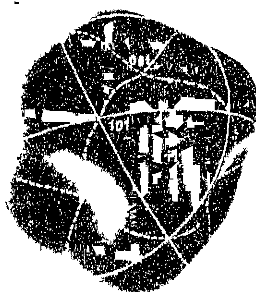


Abb. 40.

Zur Härtebestimmung benutzt man bei Mineralien die Härteskala nach Mohs: Sie besteht aus 10 leicht zugänglichen Mineralien, deren Ritzhärten mit Nummern belegt werden: 1 Talk, 2 Gips, 3 Kalkspat, 4 Flußspat, 5 Apatit, 6 Orthoklas, 7 Quarz, 8 Topas, 9 Korund, 10 Diamant. Zu beachten ist, daß die Intervalle sehr ungleichwertig sind.

Elastizität. Das elastische Verhalten eines Kristalls wechselt mit der Richtung gesetzmäßig. Es ist eine bivektorielle Eigenschaft. Bezeichnet man als Dehnungskoeffizient die an Stäben aus Kristallen durch die Einheit des Zugs hervorgebrachte Längsdilatation, so läßt sich diese Größe für Stäbchen, die in verschiedener Richtung geschnitten sind, aus Biegungsversuchen ermitteln. Abb. 41 zeigt die Oberfläche des Dehnungskoeffizienten am Flußspat. In Richtung der vierzähligen Achsen ist er am kleinsten, in Richtung einer dreizähligen Achse am größten, in Richtung einer zweizähligen Achse liegt ein Mittelwert. Die Figur besitzt 13 Symmetrieachsen, 9 Ebenen und 1 Zentrum. Für andere Kristallklassen erhält man entsprechende Figuren; es lassen sich durch die elastischen Eigenschaften 9 verschiedene Klassen unterscheiden; z. B. liefern die beiden Klassen des triklinen Systems


Abb. 41. Oberfläche des Dehnungskoeffizienten für Flußspat.

Figuren von gleicher Symmetrie, da der Dehnungsvorgang zentrosymmetrisch ist, jene sich aber kristallographisch nur durch das Fehlen oder Vorhandensein eines Zentrums unterscheiden.

Homogene Deformation durch allseitig gleiche Druckänderung. Unterwirft man einen Kristall allseitig gleichförmiger Drucksteigerung, so wird er nur, wenn er ein regulärer Kristall war, allseitig gleich komprimiert. Über das Verhalten der übrigen Kristallklassen erlangt man am besten eine Vorstellung, wenn man sich aus dem Körper eine Kugel geschnitten denkt. Im regulären System bleibt sie hierbei eine Kugel, im trigonalen, tetragonalen und hexagonalen System geht die Kugel in ein zweiachsiges Rotationsellipsoid über, dessen Rotationsachse mit der Hauptachse des Kristalls zusammenfällt. Im rhombischen, monoklinen und triklinen System

erhalt man dreiachsige Ellipsoide. Da ihre drei Symmetrieachsen und drei Ebenen bei rhombischen Kristallen mit den entsprechenden des Kristalls zusammenfallen mussen, im monoklinen System dieses Verhalten nur in Beziehung auf eine Achse oder Symmetrieebene gilt, im triklinen System die Anordnung der Ellipsoide beliebig sein kann, so kann man nach diesem Verhalten 5 Symmetriegruppen unterscheiden.

Homogene Deformation durch gleichförmige Temperaturanderungen Gleiche symmetrische Eigenschaften besitzen die durch gleichformige Erhohung oder Erniedrigung der Temperatur hervorgebrachten Änderungen. Auch hier kann man 5 Symmetriegruppen unterscheiden Wahrend eine aus einem regulären Kristall geschnittene Kugel sich allseitig vergroßert und eine Kugel bleibt, geht in nicht regularen Kristallen eine solche uber in ein Ellipsoid So dehnt sich ein Kalkspatkristall beim Erwarmen in der Richtung der Hauptachsen aus, wahrend er sich senkrecht dazu zusammenzieht Durch Temperaturerhohung, z. B von 10° auf 100°, wird eine Kugel vom Radius 1 bei 10° ubergefuhrt in ein Rotationsellipsoid mit den beiden Halbachsen 0,999595 und 1,002775. Es gibt daher Richtungen im Kristall, die sich hierbei nicht verandern, sie sind durch den Schnitt der Kugel mit dem Ellipsoid bestimmt. Ihre Neigungen gegen die Vertikalachse betragen 69° 5½′.

Bei einer homogenen Deformation verandert ein Kristall seinen Symmetriecharakter nicht, dagegen andern sich im allgemeinen die Flachenwinkel, soweit es sich um nicht regulare Kristalle handelt Verfolgt man diese Erscheinung näher, so ergibt sich, daß sich die Indizes einer Flache und der Zonenverband nicht andern, wohl aber die Werte der Achsenelemente, wie Achsenverhaltnis, und im monoklinen und triklinen System die Winkel zwischen den Achsen.

Gleitung Eine besondere Art von homogener Deformation kann man an Kristallen hervorrufen, die durch Richtungen ausgezeichnet sind, nach denen eine Gleitung der Kristallbausteine gegeneinander stattfinden kann. Bei Kalkspatkristallen kann man wie in Abb. 42 durch einen Druck mit einem Messer leicht die eine Halfte des Kristalls verschieben. Nach dieser Schiebung tritt ein neuer Gleichgewichtszustand ein, wobei die verschobenen Teile symmetrisch in Zwillingsstellung zu dem nicht verschobenen liegen. Ein weiteres Beanspruchen würde zum Zerbrechen des Kristalls fuhren. Zeichnet man auf die Diagonalebene einen Kreis, so geht dieser nach der Schiebung uber in eine Ellipse (Abb 43a, b). Aus der hierbei stattfindenden Anderung lassen sich die Gesetze der Schiebung ableiten. Die Flache, nach der die Gleitung erfolgt, nennt man Gleitfläche. Bei manchen Kristallen erfolgt die Verschiebung leicht, bei anderen erst nach Anwendung starker Kompression. Eine Gleitung, bei der eine Deformation der Teilchen nicht stattfindet, nennt man Translation Beim Eis ist eine solche Translation parallel der Basis ausgeprägt.

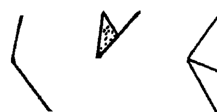
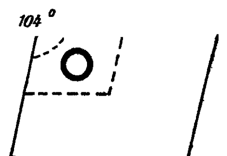
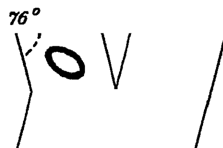


Abb 42



a



b

Abb 43a, b.

Die Schiebungen erfolgen außer nach bestimmten Ebenen auch nach bestimmten Richtungen, Translationsrichtungen, in denselben. Gegenrichtungen können dabei unterschieden sein, es liegt also eine vektorielle Eigenschaft vor. Die Erscheinung ist von Bedeutung. Einmal entstehen durch Gleitung häufig polysynthetisch verzwillingte Kristalle. Besonders Kalkspat zeigt diese Erscheinung häufig, wenn er als Marmor einem Gebirgsdruck ausgesetzt war. Die Zwillingslamellen $(01\bar{1}2)$ stumpfen die Polkanten des Rhomboeders $(10\bar{1}1)$ ab. Die Gleitung erfolgt nur in Richtung dieser Kante. Gleitung kann man kenntlich machen durch die Schlag- oder Druckprobe, indem man eine Stahlspitze in die Kristallfläche hineintreibt. Auf der Würfelfläche von Steinsalz (Abb. 44) erhält man einen vierstrahligen Stern, der

den Diagonalen des Quadrates parallel läuft und bei dem die Risse Gleitflächen nach dem Rhomboeder sind. Auf Glimmerspaltblättchen läßt sich so eine sechsstrahlige Figur erzielen, die zur Unterscheidung von Glimmersorten in Verbindung mit optischen Erscheinungen dient (Abb. 45).

Bei der Bestimmung der Festigkeitsgrenze von Material, das aus Kristallen besteht, ist die Berücksichtigung der Glei-



Abb. 44 Schlagfigur auf der Hexaederfläche von Steinsalz.

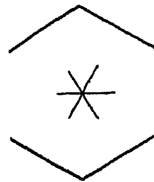


Abb. 45. Schlagfigur auf einer Glimmerlamelle.

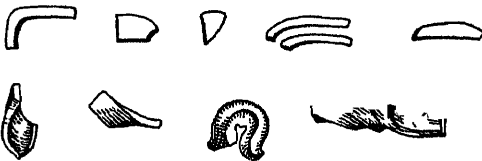


Abb 46 Steinsalzkristalle bei höherer Temperatur verbogen (nach L Milch).

tung von Bedeutung Solange eine Gleitung z. B. bei Metallen nicht eintritt, ist nur von einer rein elastischen Deformation bei ihrer Belastung die Rede. Eine Grenze besitzt sie beim Eintreten der Gleitphänomene; ein Zerstören des Zusammenhangs erfolgt nach Überschreiten der für die Gleitung charakteristischen Größen. Auch bei der Bearbeitung von Metallen durch Druck und Schlag treten Gleiterscheinungen auf.

Erhöhte Temperatur befördert die Gleitfähigkeit. Steinsalzstäbchen lassen sich nach einer Erwärmung um wenige hundert Grad außerordentlich leicht in beliebige Formen verbiegen, ohne daß der innere Zusammenhang gelöst wird (Abb. 46).

Pyroelektrizität. Unter den nicht oder schlecht leitenden Kristallen, die ein Symmetriezentrum nicht besitzen, treten durch Temperaturänderungen elektrische Erregungen auf. Bei Kristallen, die nur eine polare Symmetrieachse besitzen, genügt eine gleichförmige Änderung der Temperatur, bei solchen mit mehreren gleichwertigen polaren Achsen ist eine ungleichförmige Änderung erforderlich. Am Turmalin ist diese Erscheinung zuerst beobachtet worden. In Abb. 47 ist ein ditrigonalpyramidaler Turmalinkristall abgebildet, der oben und unten durch verschiedenartige Pyramidenflächen begrenzt ist. Die durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung hervorgerufene elektrische Polarität macht sich an den gegenüberliegenden Enden bemerklich. Man bezeichnet den durch Erwärmen positiv werdenden Pol als analogen, den hierbei sich negativ aufladenden als antilogen. Eine schnelle Übersicht über diese Verteilung gestattet das Bestäubungsverfahren. Der erwärmte Kristall wird während der Abkühlung mit einem Gemisch von Mennige und Schwefel bestäubt, das durch einen engmaschigen Baumwollstoff geblasen wird. Hierbei wird Schwefelpulver negativ, Mennige

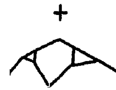


Abb 47 Turmalin; hemimorpher Kristall

positiv elektrisch, so daß durch einen gelben Überzug die Verteilung der positiven, durch einen roten die der negativen Elektrizität angezeigt wird. Um das giftige Bleioxyd zu vermeiden, benutzt man ein Gemenge aus Karmin, Schwefel und Lykopodium (Bärlappsamen) Die Farbenverteilung ist dabei umgekehrt. Zum Nachweis einer polaren Hauptachse ist die pyroelektrische Erregung vorzüglich geeignet, sie gelingt in der eben beschriebenen Form in 10 Symmetrieklassen. Die elektrische Verteilung durch ungleichförmige Temperaturänderungen läßt sich an Quarzkristallen vornehmlich studieren Läßt man einen erhitzten Kristall ohne Vorsichtsmaßregeln abkühlen, so erscheinen drei Kanten des hexagonalen Prismas a in Abb. 3a, an denen die Flächen der trigonalen Bipyramide s und der trigonalen Trapezoeder x liegen (vgl. Abb. 59), rot (negativ), die andern gelb (positiv).

Piezoelektrizität d. i. Erregung durch Kompression oder Dilatation, steht mit der Pyroelektrizität in engem Zusammenhang. Bei der Kompression in der Richtung einer polaren Symmetrieachse wird der Pol positiv elektrisch, an welchem bei

der Abkuhlung des ganzen Kristalls eine positiv elektrische Erregung stattfindet. Die piezoelektrischen Eigenschaften eines Quarzparallelepipeds, an welchem ein schmales Flächenpaar auf der dreizähligen Symmetrieachse, ein anderes moglichst ausgedehntes auf einer polaren zweizahligen senkrecht steht, ein drittes schmales diesen beiden parallel lauft, lassen sich zur Konstruktion einer Vorrichtung benutzen, bei der durch Zug in Richtung der c-Achse eine dem Zug proportionale Elektrizitatsmenge auf den ausgedehnten Flachen der Lamelle erzielt werden kann. Um eine gegebene Elektrizitätsmenge zu kompensieren, wird eine solche Vorrichtung in Verbindung mit einem Quadrantelektrometer benutzt

Die umgekehrten Erscheinungen lassen sich ebenfalls beobachten. Ein in ein elektrisches Feld gebrachter Quarzkristall erfahrt Ausdehnungen und Zusammenziehungen, deren Gesetzmaßigkeiten man erhalt, wenn man Ursache und Wirkung vertauscht Ein Turmalinkristall muß hierbei außerdem noch Wärmeanderungen aufweisen

Pyro- und piezoelektrische Erregungen sind in zwanzig Klassen kristallisierter Korper zu erwarten. Ausgeschlossen sind die elf Klassen zentrisch-symmetrischer Kristalle und die pentagonikositetraedrische. Jedoch lassen sich in zahlreichen zentrischsymmetrischen Kristallen pyroelektrische Erregungen bewerkstelligen Vermutlich spielen dabei aber besondere von der Versuchsanordnung abhangige Einflüsse eine Rolle.

Thermoelektrizitat Gegenuber einem isotropen Metall verhalten sich Stabe, die aus einem metallisch leitenden Mineral geschnitten werden, und die nicht einem regulären Kristall angehoren, verschieden, je nach der Richtung, in der sie aus dem Mineral geschnitten sind Kristallographisch verschiedene Formen konnen bei Beruhrung thermoelektrische Strome geben In Verbindung mit Kupfer treten z. B. folgende Spannungen auf

Molybdanglanz (MoS_2)	⊥	c-Achse	$+ 7{,}5\ 10^{-4}$ Volt
Magnetit (Fe_3O_4)	⊥	c-Achse	$+ 6{,}0.10^{-5}$ Volt
Graphit (C)	⊥	c-Achse	$+ 5{,}4.10^{-6}$ Volt
Magnetkies (FeS)	⊥	c-Achse	$- 2{,}6.10^{-5}$ Volt

Das Zeichen + bedeutet, daß der Strom an der heißen Lötstelle zum Kupfer hinfließt Man kann folgende Spannungsreihe aufstellen · — Kupferkies, Pyrolusit, Wismut, Zink, Nickel, Kupfer, Eisen, Magnetkies, Antimon, Pyrit + Die thermoelektrische Kraft zwischen Kupferkies und Pyrit ist etwa 10,8 mal großer als die eines Antimon-Wismutelements. Bemerkenswert ist, daß Pyritkristalle sich sowohl + wie — thermoelektrisch verhalten.

In der drahtlosen Telegraphie werden bestimmte Mineralien als **Detektoren** benutzt. Dazu lassen sich z. B die meisten Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen verwenden, z B Molybdanglanz, Pyrit, Bleiglanz u a ; auch eine Reihe von Oxyden sind brauchbar. Eine Abhangigkeit von der Richtung wurde nicht konstatiert.

Magnetische und elektrische Induktion. Kann sich eine Kristallkugel in einem homogenen magnetischen Feld frei um ihren Mittelpunkt drehen, so sucht sie sich so einzustellen, daß die Symmetrieachse der großten paramagnetischen oder der kleinsten diamagnetischen Induktion in die Richtung der Kraftlinien des Feldes fallt. Analoge Beziehungen gelten fur die Dielektrizitatskonstanten der Kristalle, die ebenfalls mit der Richtung in nicht regulären Korpern wechseln.

Warmeleitung und elektrische Leitfahigkeit. Beide Erscheinungen besitzen den gleichen Symmetriecharakter. Unter der Voraussetzung geradliniger Strombahnen kann die Abhangigkeit der Leitfahigkeit von der Richtung durch Kugeln, Rotationsellipsoide, und dreiachsige Ellipsoide dargestellt werden Die Wärmeleitung läßt sich leicht auf Quarzplatten parallel zur Basis und senkrecht dazu zeigen (Abb 48a b). Man behaucht die Flächen, setzt die Spitze eines erhitzten Kupferstabes auf und bestreut dann die Fläche nach kurzer Zeit mit Lykopodium. Durch vorsichtiges Klopfen fallt es von der getrockneten Stelle wieder ab, während es an den nach feuchten haften bleibt. Auch durch Bestreichen mit einer leicht schmel-

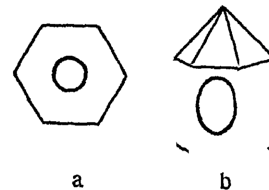


Abb 48a, b. Wärmeleitungsfigur auf der Basis (a) und auf der Prismenfläche (b) eines Quarzkristalls.

-zenden Wachsmischung kann man in der Schmelzfigur auf gleiche Weise die Abhängigkeit von der Richtung konstatieren.

Das Verhältnis der Hauptwärmeleitfähigkeit λ_{I} : λ_{II} ist 0,58 für Quarz, 1,12 für Magnesit, 0,797 für Kalzit. In rhombischen Kristallen fallen die Hauptachsen der dreiachsigen Ellipsoide mit den kristallographischen zusammen. Man erhält z. B. für Baryt λ_{I} : λ_{II} : λ_{III} = 1,132 : 1,055 : 1. In monoklinen oder triklinen Kristallen muß noch die Neigung dieser Achsen festgelegt werden: für Gips 0,64 : 0,42 : 1 und zwar bezieht sich λ_{II} auf die Symmetrieachse, die Richtung λ_{III} schließt mit der c-Achse einen Winkel von 17° ein.

Auch die elektrische Leitfähigkeit metallisch leitender Kristalle ist von der Richtung abhängig in Kristallen, die nicht zum regulären System gehören. Manche Kristalle zeigen auch elektrolytische Leitfähigkeit. Quarzplatten, die senkrecht zur Kristallographischen c-Achse geschnitten sind, lassen z. B. Natriummetall nach Maßgabe des Faradayschen Gesetzes hindurch. Senkrecht dazu besteht eine fast vollkommene Isolation. Vielleicht spielen hier submikroskopische Kanäle eine Rolle.

-htbewegung in Kristallen. Die Erscheinungen, die ein Lichtstrahl beim Durchgang durch einen Kristall darbietet, sind unter den physikalischen Erscheinungen am eingehendsten studiert worden. Es hat sich darauf ein Untersuchungsverfahren begründet, das von großer Bedeutung ist, da es sich um leicht auszuführende Meßverfahren handelt. Das Gebiet selbst hat in der Kristalloptik eine eingehende Behandlung erfahren. Hier kann es nur in den Prinzipien gestreift werden.

-isch-isotrope und anisotrope Kristalle. Man unterscheidet optisch zwei Gruppen. Kristalle, die sich dem Licht gegenüber verhalten, wie ein amorpher Stoff, und solche, die eine Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Richtung erkennen lassen. Die ersteren sind optisch isotrop, die anderen optisch anisotrop; zu der ersten Klasse gehören Kristalle des regulären Systems, zur zweiten die Kristalle der übrigen Systeme, unter denen dann sich charakteristische Verschiedenheiten hervortreten, indem eine Abteilung dieser Gruppe durch eine Achse der Isotropie ausgezeichnet ist (trigonales, tetragonales, hexagonales System), die andern (rhombisches, monoklines, triklines System) dagegen nicht.

-brechung in isotropen Kristallen. Entsteht im Innern eines isotropen Kristalls plötzlich an irgendeinem Punkt eine Lichterregung, so wurde nach einer bestimmten Zeit die Lichtwirkung bis auf die Oberfläche einer Kugel gelangt sein, deren Radius ein Maß für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Kristall ergeben würde. Je dichter ein Medium in optischer Hinsicht ist, um so langsamer ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. In Luft und im leeren Raum beträgt sie etwa 300 000 km/sec. Das Verhältnis dieser Fortpflanzungsgeschwindigkeit v zu der im betrachteten Körper q ist eine für den Stoff charakteristische Größe: der Brechungsindex $n = \frac{v}{q}$. Er ist abhängig von Temperatur und Druck und ändert sich mit der Farbe des hindurchgehenden Lichtes, und zwar nimmt er normalerweise von rot nach violett, also mit abnehmender Wellenlänge zu; diese Erscheinung wird als Dispersion bezeichnet. Tritt der umgekehrte Fall ein, so spricht man von anormaler Dispersion. Die Beziehung $n = \frac{v}{q}$ kann zur Konstruktion des gebrochenen Strahles Sn bei gegebenem einfallenden Strahl Si dienen. Dabei ist zu beachten, daß im Falle isotroper Körper der einfallende, reflektierte und gebrochene Strahl in einer Ebene liegen. Bei anisotropen Kristallen ist das nicht

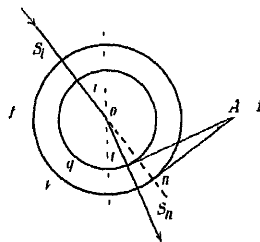


Abb. 49

ohne weiteres die Regel. Man zeichnet dazu in der Grenzfläche f f zwischen Glas und Luft um den Eintrittspunkt 0 eines auffallenden Strahles SiO zwei Kreise mit den Radien q und v, wobei man v = 1 setzt, bei n = 1,5 ist q = $^2/_3$. Dann findet man den gebrochenen Strahl SnO, indem man SiO über O hinaus bis zum Schnittpunkt n verlängert, eine Tangente in n an den Kreis v legt, die f f in A trifft. Von A aus zieht man darauf eine zweite Tangente an den Kreis q, dann ist Sn die Richtung des gebrochenen Strahles. Der Einfallswinkel i und der Brechungswinkel r stehen dann in einer Beziehung: (Abb. 49)

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{q} = n.$$

Die Bestimmung von n erfolgt am genauesten durch Messung an Prismen, die man aus dem Kristall schleift. Bezeichnet man den Winkel an der brechenden Kante mit δ, den Winkel zwischen einfallendem und austretenden Strahl mit φ dann besteht im Minimum der Ablenkung die Bezeichnung: $n = \frac{\sin \frac{\delta + \varphi}{2}}{\sin \frac{\varphi}{2}}$. Die Ausführung geschieht mit den als Spektrometern gebauten Reflexionsgoniometern Sie müssen so eingerichtet sein, daß Prisma, Teilkreis und Fernrohr unabhängig voneinander drehbar sind und festgestellt werden können.

Totale Reflexion Wird in Abb 49 Winkel i größer, so wächst auch r, um bei streifendem Eintritt von OSi einen Grenzwert anzunehmen, der gegeben ist durch: $\frac{\sin 90^0}{\sin r'} = \frac{1}{\sin r'} = n$. r' heißt der Grenzwinkel der Totalreflexion, weil jeder Strahl, der aus dem Glase unter einem größeren Winkel auf die Grenzfläche Luft-Glas fällt, nicht in den Luftraum eintreten kann, sondern an dem dünneren Medium total reflektiert wird. Da der Winkel r' unter gegebenen Bedingungen in einfacher Weise von n abhängt, so kann aus der Messung dieses Winkels der Wert von n ermittelt werden. Dazu benutzt man Apparate, die Totalreflektometer bezeichnet werden. Sie beruhen auf dem Prinzip, daß der zu untersuchende Stoff mit einer ebenen polierten Fläche in Berührung mit einem stark Licht brechenden Medium gebracht wird Dies kann eine Flüssigkeit sein, z. B Schwefelkohlenstoff, oder er wird auf die ebene Fläche eines Prismas, Zylinders oder einer Halbkugel aus stark lichtbrechendem Glase gelegt. Eine innige Berührung wird dann durch einen Tropfen einer Immersionsflüssigkeit bewirkt, welche einen Brechungsindex besitzt, der zwischen denen der Glaskugel und des Präparates liegt Am einfachsten arbeiten die Apparate mit einer Halbkugel; bezeichnet N den bekannten Brechungsquotienten des Glases, r' den Winkel der Totalreflektion, so ist $n = N . \sin r'$ Von diesem Meßverfahren macht man Gebrauch bei der Bestimmung von Brechungsquotienten an ebenen polierten Kristallplatten und besonders bei der Untersuchung von Flüssigkeiten.

Einbettungsmethode Zur Ermittlung der Brechungsindizes von kleinen farblosen Kristallsplittern oder Körnchen benutzt man mit schnellem Erfolg eine mikroskopische Methode, die sich darauf gründet, daß in einer farblosen Flüssigkeit von gleichem Brechungsindex der Splitter unsichtbar wird Da die Dispersion der Flüssigkeit im allgemeinen verschieden ist von der des Körnchens, so beobachtet man im monochromatischen Licht. Man benutzt dazu eine Reihe von Flüssigkeiten, deren Brechung man vorher prüft. Geeignet hierzu sind folgende Mischungen

	n (Natriumlicht)		
aus Petroleum und Terpentin	1,450	bis	1,475
aus Terpentin und Nelkenöl	1,480	,,	1,535
aus Nelkenöl und Monobromnaphtalin	1,540	,,	1,635
aus Monobromnaphtalin und Chlornaphtalin	1,640	,,	1,655
aus Monochlornaphtalin und Methylenjodid	1,660	,,	1,740
aus Schwefel in Methylenjodid gelöst	1,740	,,	1,790
aus Methylenjodid mit Antimonjodid, Realgar, Antimonsulfid, Schwefel	1,790		1,960

Zur praktischen Ausführung wird ein Körnchen der zu prüfenden Substanz zwischen Objektträger und Deckglas mit einem Flüssigkeitsgemisch von annäherndem Brechungsindex zusammengebracht Der Kondensor des Mikroskops wird so eingestellt, daß er möglichst parallelstrahliges Licht durch das Präparat schickt. Im Gesichtsfeld erscheint dann das Präparat mit mehr oder weniger stark ausgeprägtem Rand, wobei Unregelmäßigkeiten der Oberfläche als sog. Relief sichtbar sind. Bei optischem Gleichgewicht verschwinden die Konturen. Im andern Fall beobachtet man beim Heben oder Senken des Mikroskoptubus eine den Konturen entlanglaufende helle Linie (Beckesche Linie), welche beim Heben des Tubus in das stärker lichtbrechende Medium wandert Eine Erklärung findet diese Erscheinung dadurch, daß die Körnchen dem Rande zu meist keilförmig sind, also wie Sammel- oder Zerstreuungslinsen wirken. Bei der Untersuchung von Gesteinspräparaten z. B. Dünnschliffen, benutzt man als Immersionsflüssigkeit Kanadabalsam mit $n = 1{,}54$ ca. Unmittelbar aneinanderstoßende Mineralteile von verschiedener Lichtbrechung geben zur Ausbildung einer Lichtlinie ebenfalls Veran-

lassung; hier gilt die gleiche Regel bei der relativen Bestimmung der Brechungsindizes.

Die Indizes der Einbettungsflüssigkeit kontrolliert man durch das Totalreflektometer, wobei man zweckmäßig solche wählt, bei denen der Einfluß der Temperatur meßbar ist. Dieser Einfluß ist bei Flüssigkeiten sehr bedeutend, indem durch Temperaturerhöhung der Index etwa zehnmal stärker in Flüssigkeiten sich ändert, als in festen Körpern. Diese Tatsache kann man benutzen, um die Immersionsmethoden empfindlich zu gestalten. Ist die Isofraktion ungefähr erreicht, so kann durch geringfügiges Ändern der Temperatur genaue Übereinstimmung erzielt werden. Ist die Temperaturabhängigkeit für die Flüssigkeit bekannt, so genügt ihre Bestimmung zur Ermittlung des Brechungsindex. Die Genauigkeit kann so bis in die dritte Dezimale getrieben werden.

Einschlüsse. In den Mineralien befinden sich häufig Einschlüsse, die aus Kristallen, Glasmasse, Flüssigkeiten oder Gasen bestehen können. Je weniger die Brechungsindizes des Wirtes von dem des Einschlusses abweichen, um so weniger stark ist das Relief der letzteren. Glaseinschlüsse in Kristallen, die aus Schmelzfluß entstanden sind, sind daher mit schwachen Konturen behaftet. Mit breiten schwarzen Rändern treten die Gaseinschlüsse hervor.

Lichtbrechung in optisch anisotropen Kristallen mit einer Achse der Isotropie. Optisch einachsige Kristalle. Entstände im Innern eines trigonalen, hexagonalen oder tetragonalen Kristalls eine Lichterregung, so würde sie sich in einer bestimmten Zeit zwar nach allen Seiten hin fortbewegt haben, aber es würden sich zwei Arten von Bewegungen nachweisen lassen: Einmal eine solche, bei der eine Kugeloberfläche erfüllt wird, wie bei optisch-isotropem Stoff, weiter eine solche, bei der die Oberfläche eines Rotationsellipsoids den Zustand der Lichtbewegung in jedem Moment anzeigt. Im Querschnitt würden Figuren resultieren wie Abb. 50 a und b, wobei entweder die Kugel K das Rotationsellipsoid E umschließt, oder selbst einbeschrieben ist. Man unterscheidet hiernach optisch positiv und optisch negativ doppeltbrechende Körper; z. B. Quarz und Kalkspat. Die nach dem Kugelgesetz sich fortpflanzende Bewegungen sind die der ordentlichen, die nach dem Ellipsoidgesetz die der außerordentlichen Strahlen. Rotationsellipsoid und Kugel berühren sich in zwei Punkten, ihre Verbindungsgerade bestimmt in den Kristallen die Richtung der optischen Achse, es ist eine Achse der Isotropie, auf ihr findet eine doppelte Lichtbrechung nicht statt. Ihre Richtung muß zusammenfallen mit der Richtung der kristallographischen Hauptachsen der drei Systeme, die Kenntnis der Strahlengeschwindigkeitsflächen erlaubt die Richtung der gebrochenen ordentlichen und außerordentlichen Strahlen in der gleichen Weise zu konstruieren, wie es für einen isotropen Stoff in Abb. 49 geschah. Man unterscheidet zwei Hauptlichtgeschwindigkeiten: die in Richtung der Rotationsachse o und die senkrecht dazu stehende e, dementsprechend zwei Hauptlichtbrechungsindizes ω und ε. Sie sind abhängig von der Wellenlänge, dem Temperatur- und Druckzustand des Körpers; unter konstanten Bedingungen jedoch charakteristische Konstanten für einen Stoff.

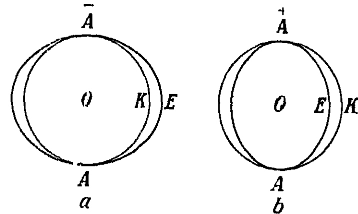


Abb. 50a, b. Hauptschnitt durch die Strahlengeschwindigkeitsfläche optisch einachsiger Kristalle mit negativem und positivem Charakter der Doppelbrechung.

Polarisation des Lichtes. Mit der doppelten Lichtbrechung in Kristallen ist eng verbunden die Polarisation des Lichtes. Unter einem linearpolarisierten Lichtstrahl versteht man eine in einer Ebene vor sich gehende Schwingung[1]) des sich fortpflanzenden Lichtstrahles. Unter der Annahme, daß die Lichtbewegung periodische, transversale Schwingungen ausführt, läßt sich ein solcher Lichtstrahl durch eine Sinuslinie darstellen. In der Schwingungsebene liegt die Strahlenrichtung. Man bezeichnet die Entfernung zweier gleicher Schwingungszustände (Phasen) als Wellenlänge λ, die größten Entfernungen von den Gleichgewichtslagen Amplituden a. Durch λ wird die Farbe bestimmt, a hängt mit der Intensität des Lichtes zusammen. Wir wollen im folgenden stets die so gedeutete Schwingungs-

[1]) Neben linearer Polarisation unterscheidet man noch elliptische und zirkulare, bei der die Schwingungen, wenn man in Richtung des Lichtstrahls blickt, Bewegungen längs Ellipsen oder Kreisen vollführen. Sie spielen bei doppeltbrechenden Kristallen auch eine Rolle.

ebene des Lichtes zugrunde legen, nicht wie es auch häufig geschieht, eine dazu senkrecht stehende, häufig Polarisationsebene genannte. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse unterscheiden sich die Schwingungsrichtungen des ordentlichen und außerordentlichen Strahls voneinander. Als Bezugsrichtung wird die Richtung der optischen Achse A A gewählt; dann liegt die Schwingungsrichtung des ordentlichen Strahls stets senkrecht dazu, die des außerordentlichen Strahls besitzt verschiedene Neigung, die in den extremen Fällen übergeht in eine parallele oder senkrechte Lage. Nennt man jede Schnittebene durch den Kristall, die die optische Achsenrichtung enthält, einen optischen Hauptschnitt, so gilt die Regel: der ordentliche Strahl schwingt stets senkrecht zum Hauptschnitt, der außerordentliche im Hauptschnitt. Die zwei Bilder, welche ein durch eine Kalkspatplatte dringender Strahl liefert, sind polarisiert,

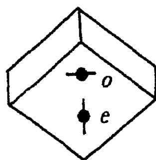


Abb. 51. Schwingungsrichtungen der aus einer Kalkspat-Spaltplatte austretenden Bilder eines Punktes. o entspricht dem ordentlichen, e dem außerordentlichen Strahl.

wie es Fig. 51 zeigt. Die Bilder o und e liegen stets im Hauptschnitt. (Die durch J. C. Maxwell und H. Hertz begründete elektromagnetische Lichttheorie unterscheidet bei dem polarisierten Licht mehrere Vektoren, d. h. Richtungen, in denen sich physikalische Zustandsgrößen periodisch ändern. Der hier eingeführte Vektor der Lichtschwingung ist nach dieser Theorie ein elektrischer Vektor; senkrecht dazu steht unlösbar mit ihm verbunden der magnetische Vektor. Welcher zur Beschreibung gewählt wird, ist gleichgültig. Der Begründer der Elastizitätstheorie des Lichtes A. Fresnel wählte den Elastizitätsvektor, der mit dem elektrischen zusammenfällt.) Optisch positive und optisch negative Kristalle können auch durch den Satz definiert werden: Die schnellere Lichtwelle schwingt parallel zur optischen Achse bei negativem, die langsamere Lichtwelle schwingt parallel dazu bei positivem Charakter der Doppelbrechung.

Lichtbrechung in optisch anisotropen Kristallen ohne Achse der Isotropie. Optisch zweiachsige Kristalle. Die Strahlengeschwindigkeitsfläche ist bei Kristallen des rhombischen, monoklinen und triklinen Systems eine komplizierte zweischalige Figur, wie sie Abb. 52 zeigt. Diese Figur besitzt drei aufeinander senkrecht stehende Symmetrieachsen und -Ebenen. Die Symmetrieebenen heißen optische Hauptschnitte. Anstelle der Strahlengeschwindigkeitsfläche sei die Indexfläche zu den weiteren Erörterungen benutzt, die erhalten wird, wenn man die Brechungsindizes als Strecke

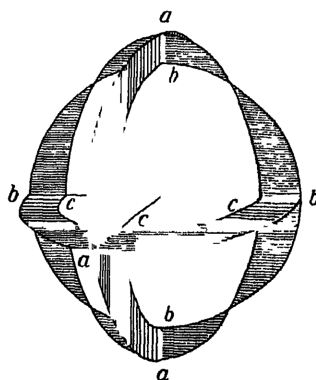


Abb. 52. Lichtbewegung in zweiachsigen Kristallen.

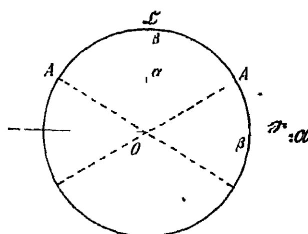


Abb. 53. Schnitt durch die Hauptsymmetrieebene 𝔊O𝔄 der Indexfläche eines zweiachsigen Kristalls. OA Richtungen der optischen Achsen.

von einem Mittelpunkt O nach allen Richtungen hin aufträgt. Man unterscheidet drei Hauptbrechungsindizes: $\alpha<\beta<\gamma$ entsprechend den drei Hauptstrahlengeschwindigkeiten: $1>\mathfrak{a}>\mathfrak{b}>\mathfrak{c}$, wobei die Lichtgeschwindigkeit in Luft $= 1$ gesetzt ist. Die Halbmesser dieser Fläche in jeder beliebigen Richtung stellen die Brechungsexponenten der in dieser Richtung verlaufenden Wellennormalen dar. Dann bekommen wir drei Symmetriequerschnitte, in denen Kreise und Ellipsen auftreten. Und zwar liegt in der Symmetrie-

ebene 𝔅 ℭ der Kreis $\alpha\alpha$ in der Ellipse $\beta\gamma$, in der Symmetrieebene 𝔄 𝔅 liegt die Ellipse $\alpha\beta$ im Kreis $\gamma\gamma$ In der Hauptebene 𝔄 ℭ schneidet der Kreis $\beta\beta$ die Ellipse $\alpha\gamma$ an vier Stellen A (Abb 53) O A sind die Richtungen der sog (primären) optischen Achsen Die Winkelhalbierende des spitzen Winkels bezeichnet man mit I Mittellinie (Bisectrix), die andere mit II Mittellinie Ist Oℭ erste Mittellinie so ist der Charakter optisch positiv, ist es O𝔄, so ist der Charakter optisch negativ Man gewinnt davon eine Anschauung, wenn man sich die Figuren für zweiachsige Kristalle im Grenzfall in solche für einachsige übergehend denkt

In Richtung der optischen Achsen pflanzt sich nur eine Lichtwelle fort mit dem mittleren Brechungsindex β Man bezeichnet den spitzen Achsenwinkel mit 2V, er ist variabel mit der Farbe, mit Temperatur und Druck, (Dispersion der optischen Achsen) Unter konstanten Bedingungen jedoch eine charakteristische Konstante Ist der Achsenwinkel für rotes Licht größer oder kleiner als für blaues Licht, so drückt man das durch $\varrho \gtreqless v$ aus Die Ebene der optischen Achsen ist die durch sie hindurchgehende Ebene Die zu den Lichtwellen gehörenden Schwingungszustände findet man, indem man durch die Punkte $\alpha\beta\gamma$ Parallele zu 𝔄, 𝔅 und ℭ legt. Auch die Zwischenrichtungen liefern zwei Lichtwellen, die polarisiert sind, doch soll hier nicht näher darauf eingegangen werden

Stärke der Doppelbrechung. Je größer die Differenz der Brechungsindizes ist, um so stärker ist die Doppelbrechung Für Quarz beträgt $\varepsilon - \omega = 0{,}00911$ im Na-Licht Für Kalkspat $\omega - \varepsilon = 0{,}17192$ im Na-Licht Somit ist bei gleich dicken Platten parallel zur optischen Achse Quarz ganz bedeutend schwächer doppelbrechend als Kalkspat Die Abhängigkeit der Stärke der Doppelbrechung von der Farbe bezeichnet man als Dispersion der Doppelbrechung Bei zweiachsigen Kristallen besteht die stärkste Doppelbrechung stets in Platten parallel zur Achsenebene; in Richtung der ersten Mittellinie herrscht im allgemeinen schwächste Doppelbrechung.

Die Bestimmung der Brechungsindizes wird an Prismen ausgeführt oder an polierten Platten im Totalreflektometer. Um einfache Verhältnisse zu bekommen, schneidet man die Präparate nach Symmetrieebenen. Man erhält dann die Hauptlichtbrechungsindizes ohne weiteres. Auch die Einbettungsmethode kann bei doppelt brechenden Körnchen benutzt werden Doch ist darauf zu achten, daß man im allgemeinen nicht die extremen Werte messen wird. Es ist dabei nötig im linear polarisierten Licht zu arbeiten, damit man die einzelnen der senkrecht zueinander schwingenden Strahlen beobachten kann.

Orientierung der Indexflächen im Kristall. Während bei optisch einachsigen Kristallen die optische Achse mit der kristallographischen Hauptachse zusammenfallen muß und andere Lagen nicht möglich sind, kann man bei zweiachsigen Kristallen verschiedene Fälle unterscheiden

1 In rhombischen Kristallen fallen die drei Symmetrieachsen der Indexfläche zusammen mit den drei kristallographischen Achsen a b c Welche Ebene Achsenebene ist, läßt sich nicht voraussehen Bei manchen Kristallen (z B. Brookit) liegt die Achsenebene für rotes Licht senkrecht zu der für blaues Licht; da die erste Mittellinie keine Zwischenlagen annehmen kann, so bleibt sie für alle Farben als erste oder zweite Mittellinie erhalten Die Dispersion der optischen Achsen ist symmetrisch zu dieser Lage

2 In monoklinen Kristallen unterscheidet man folgende drei Fälle a) die Achsenebene fällt in die Symmetrieebenen des Kristalls, die erste Mittellinie bleibt für verschiedene Farben in ihr liegen, jedoch besitzt sie verschiedene Neigungen (geneigte Dispersion)

b) Die Achsenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie bleibt für verschiedene Farben jedoch in ihr liegen (horizontale Dispersion)

c) Die erste Mittellinie fällt mit der Symmetrieachse zusammen, die Achsenebenen stehen senkrecht zur Symmetrieebene, schneiden sich aber in der Symmetrieachse (gekreuzte Dispersion).

3 In triklinen Kristallen besteht eine symmetrisch bedingte Dispersion der optischen Achsen nicht Für jede Farbe ist die Lage der ersten Mittellinie und die der Achsenebene verschieden.

Herstellung linear polarisierten Lichts Die Eigenschaft doppelt brechender Kristalle, einen durchfallenden Lichtstrahl in zwei linear und senkrecht zueinander polarisierte Lichtstrahlen zu verwandeln, ermöglicht die Konstruktion von Vorrichtungen zur Erzeugung linear polarisierten Lichtes Unter den mannigfachen Konstruktionen ist das von Nicol angegebene Doppelprisma Abb 54 das bekannteste. Es erreicht seinen Zweck durch eine geeignete Wahl des Prismenwinkels und durch die totale Reflexion der ordentlichen Wellen an einer zwischen

den Prismen eingeschalteten Schicht aus Kanadabalsam, deren Brechungsindex $n = 1{,}54$ kleiner ist als der Brechungsindex der ordentlichen Welle $\omega = 1{,}6584$, und größer als der der außerordentlichen Welle $\varepsilon = 1{,}4864$. Es tritt aus solchen Doppelprismen Licht aus, das nur nach einer Ebene polarisiert ist, so daß ein Gesichtsfeld entsteht, in dem die Lichtschwingungen nach der kürzeren Diagonale des Rhombus erfolgen, da nur der außerordentliche Strahl heraustritt. (Zur Ermittlung der Schwingungsrichtung des durch eine polarisierte Vorrichtung geschickten Lichtes, läßt sich die Beziehung zwischen Reflexion und Polarisation benutzen, da nämlich jedes von einer spiegelnden Fläche (nicht Metallspiegel!) reflektierte Licht senkrecht zur Einfallsebene schwingt. Nach dem Gesetz von D. Brewster besteht im reflektierten Licht ein Maximum an polarisiertem, wenn $n = \tang i$ ist, worin n der Brechungsindex der spiegelnden Fläche, i der Einfallswinkel ist. Durch einen Satz dünner Glasplatten kann der Effekt gesteigert werden, so daß solche Sätze direkt zu polarisierenden Vorrichtungen benutzt werden können.)

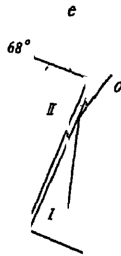


Abb. 54. Nicolsches Doppelprisma zur Herstellung linearer polarisierten Lichts

Polarisationsapparate für parallelstrahliges Licht. Diese Apparate sind alle nach dem Prinzip gebaut, daß durch den Kristall hindurch Strahlen gehen, die möglichst senkrecht auftreffen und parallel gerichtet sind. Es fällt dabei durch den Polarisator P linear polarisiertes, parallelstrahliges Licht auf die Kristallplatte, die auf einem Tisch drehbar befestigt ist. Der Analysator ist ein zweites Nicolsches Prisma. Kreuzt man Analysator und Polarisator, so daß die Schwingungsrichtungen der Nicolschen Prismen senkrecht aufeinander stehen, so geht kein Licht durch die Vorrichtung hindurch. Bei den Mikroskopen ist der Polarisator im Kondensor eingebaut, der Analysator über dem Objektiv oder dem Okular. Man betrachtet hierbei die Kristallplatte selbst und beobachtet die zwischen gekreuzten Nicols auftretenden Farbenerscheinungen oder Helligkeitsveränderungen.

Verhalten von Kristallplatten zwischen gekreuzten Nicols in parallelstrahligem Licht. Zwischen gekreuzten Nicols bleibt im weißen Licht eine Platte bei ihrer Drehung um 360° in ihrer Ebene stets dunkel, wenn sie geschnitten ist

1. Aus einem regulär kristallisierenden Stoff (ohne Drehungsvermögen) in beliebiger Orientierung.

2. Aus einem einachsigen Kristall (ohne Drehungsvermögen) senkrecht zur optischen Achse.

Im allgemeinen hellen doppeltbrechende Stoffe das Gesichtsfeld auf, es gibt aber beim Drehen in ihrer Ebene vier Auslöschungslagen, die um 90° voneinander abstehen, in denen das Gesichtsfeld dunkel ist. (Im einfarbigen Licht bleiben auch solche Platten dunkel, welche aus zweiachsigen Kristallen senkrecht zu einer optischen Achse geschnitten werden.) Diese Auslöschungslagen sind nur in rhombischen Kristallen für alle Farben gleich. In monoklinen und triklinen Kristallen kann jede Farbe eine besondere Auslöschungsrichtung besitzen. Bisweilen kann diese Dispersion der Auslöschungsschiefe dazu führen, daß beim Drehen völlige Dunkelheit im weißen Licht nicht eintritt. Immerhin bietet sich in dem Winkel, den die Auslöschungsrichtung einer Kristallplatte mit einer auf ihr vorhandenen kristallographischen Richtung (Spaltrichtung, Kante) einschließt, eine charakteristische Bestimmungsgröße. Man spricht von gerader Auslöschung, wenn dieser Winkel = 90° ist, von schiefer, wenn er davon abweicht. In Mischkristallen wechselt dieser Winkel bei gleicher Orientierung der zu untersuchenden Kristallplatten mit der Zusammensetzung kontinuierlich, so daß man bei bekannter Abhängigkeit die Zusammensetzung aus dem Winkel bestimmen kann. (Methode der Bestimmung der Zusammensetzung der Plagioklase.)

Absorption und Doppelbrechung. Von der Schwingungsrichtung hängt auch die Absorption des Lichtes in Kristallen ab. In einem dunkel gefärbten Turmalin wird der ordentliche Strahl, der senkrecht zum Hauptschnitt schwingt, kräftig absorbiert. In Richtung der optischen Achse erscheinen daher mäßig dicke Platten undurchsichtig, während sie senkrecht dazu farbiges Licht hindurchlassen, es ist aber nur ein linear

polarisierter, der außerordentliche Strahl, was dadurch nachzuweisen ist, daß durch zwei Platten parallel zur c-Achse in gekreuzter Stellung Licht nicht hindurchgelassen wird (Anwendung als Polarisator, Turmalinzangen.) In Kristallen ohne Achse der Isotropie beobachtet man ein Schwanken der Färbung mit der Richtung. In den drei Hauptschnitten beobachtet man alsdann im allgemeinen je zwei Farbungen, von denen aber nur drei verschieden sind. Man spricht von einem Trichroismus. Beim Cordierit beobachtet man so einen dunkelblau und lichtviolblauen, dunkelblau und gelben, lichtviolblauen und gelben Farbenton. Die Farbentöne erhält man beim Drehen einer geeigneten Platte über dem Polarisator allein nach Ausschalten des Analysators. Direkt nebeneinander erhält man die gefärbten Bilder mit der von Haidinger angegebenen Lupe, dem Dichroskop, die als wesentlichen Bestandteil ein Kalkspatrhomboeder enthält, mit einem Diaphragma von quadratischem Querschnitt. Das Kalkspatrhomboeder wird so bemessen, daß die beiden Bilder dicht nebeneinander liegen. Schaltet man eine pleochroitische Platte ein, so erscheinen die Bilder in den dem Schwingungszustand zukommenden Farben. Zur Unterscheidung einfach brechender und doppelt brechender gleichgefärbter Mineralien, z. B. Rubin und Spinell, läßt sich der Apparat benutzen und dient so dem Juwelier zur Erkennung von Edelsteinen und deren Fälschungen.

Durch *Einwirkung radioaktiver Substanzen* entstehen in gefärbten, doppeltbrechenden Substanzen häufig um Einschlüsse von Zirkon und um andere, radioaktive Elemente beherbergende Kriställchen dunkler gefärbte Höfe, die beim Drehen über dem Polarisator allein Farbwandlungen zeigen: dichroitische Höfe. Da die Größe dieser Höfe von der Konzentrierung der radioaktiven Substanzen und vor allem von der Zeitdauer ihrer Wirksamkeit abhängt, so hat man darin ein Mittel, das Alter von Mineralien angenähert zu bestimmen.

Interferenzfarben. Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung. Eine nicht zu dicke Platte eines doppeltbrechenden Kristalls läßt im Polarisationsapparat im weißen Licht beim Drehen in ihrer Ebene nicht nur ein Aufhellen, sondern auch eine Färbung erkennen. Diese Farben sind als Komplementarfarben zu deuten. Fällt weißes Licht aus dem Polarisator auf die Platte, so wird es in der Platte in zwei zueinander senkrecht schwingende Komponenten zerlegt, die mit verschiedenen Geschwindigkeiten und zugleich verschiedenen Wellenlängen den Körper durchschreiten. Auf diesem Wege erleiden sie eine gegenseitige Verschiebung, Phasenverschiebung. Zwingt nun der Analysator die Wellen zur Schwingung in einer Ebene, so kann Interferenz eintreten, d. h. es setzen sich die beiden Wellen, die den Kristall verlassen haben und nun mit gleicher Geschwindigkeit und gleicher Wellenlänge die Luft durcheilen, zu einer Resultierenden zusammen. Ist die Phasenverschiebung $\Gamma = n\,\lambda$, worin n eine ganze Zahl 1, 2, 3 usw. ist, λ die Wellenlänge bedeutet, so herrscht Dunkelheit für eine bestimmte Farbe, wenn der Gangunterschied gleich einem ganzen Vielfachen einer Wellenlänge ist. Diese Farbe wird in dem durch den Analysator gehenden ursprünglich weißen Licht fehlen, mithin nur die Komplementarfarbe zu beobachten sein. An keilförmig geschnittenen Platten läßt sich diese Erscheinung besonders schon erkennen. Beobachtet man solche Präparate in monochromatischem Licht, so treten im Keil schwarze Streifen auf, die, da die Bedingung $\Gamma = n\lambda$ für kurzwelliges Licht eher erfüllt ist, als für langwelliges, im blauen Licht dichter zusammenliegen, als im roten. Im weißen Licht unterscheidet man eine Farbenfolge, die mit der dünnen Kante des Keils beginnend, nacheinander zeigt schwarz, eisengrau, graublau, grau, grünweiß, weiß, gelbweiß, blaßgelb, strohgelb, hellgelb, gelb, braungelb, rot, purpur, violett, indigo, himmelblau, grünlichblau, grün, grünlichgelb, gelb, orange, orangerot, bläulichviolett, indigo, grünlichblau usw. Es entstehen die sich folgenden Farben der ersten, zweiten usw. Ordnung, die nach und nach immer matter werden. Die Farben der ersten Ordnung sind besonders kräftig in der Gegend des Violetts erster Ordnung. Die Nachbarfarben von Violett sind Indigo und ein Rot, das leicht einen gelblichen Ton aufweisen kann. Gehen wir daher nur wenig von der Stelle des Violetts zu dünneren oder dickeren Stellen des Keils, so wandelt sich die Farbe kräftig. Da nun eine Verdickung des Keils mit einer Verstärkung der Doppelbrechung gleichberechtigt ist, indem durch beide Eigenschaften eine Vergrößerung des Gangunterschiedes bewirkt wird, so kann man aus der Art der Farbe bei gleichdicken Platten auf die Stärke der Doppelbrechung schließen.

Solche keilförmigen Präparate werden mit Vorliebe aus Quarz oder Gips geschnitten, auch benutzt man wohl dünne Gipslamellen, die für sich das Rotviolett der ersten Ordnung zeigen zu gleichen Messungen. Kennt man nämlich in den Plättchen die Schwingungsrichtung des

schneller, bzw. langsamer sich fortpflanzenden Strahls, so kann man die Erscheinung bei der Kombinierung mit unbekannten Kristallplättchen, benutzen, um die entsprechenden Richtungen in diesen festzulegen. Sind die Richtungen in übereinstimmender Lage, so wirkt die Kombination wie ein Verdicken, die Farben gehen dann in solche höherer Ordnung über; violett wird blau usw. In der dazu gekreuzten Stellung tritt Subtraktion ein. Die Farbe schlägt in Gelb usw. um. Bei Keilen kann eine Aufhebung des in der zu untersuchenden Platte eintretenden Gangunterschiedes erreicht werden, da hier verschiedene Gangunterschiede benutzbar sind. Da nun weiterhin bei einachsigen Kristallen der positive oder negative Charakter der Doppelbrechung bedingt ist durch die langsamere oder schnellere Fortpflanzungsgeschwindigkeit des außerordentlichen Strahles gegenüber dem ordentlichen und diese beiden sich durch die Lage ihrer Schwingungsrichtung zum Hauptschnitt unterscheiden, so besteht die Möglichkeit mit Hilfe des Gipsblättchens oder Keils eine Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung auszuführen. Einzelheiten darüber finden sich in den Lehrbüchern.

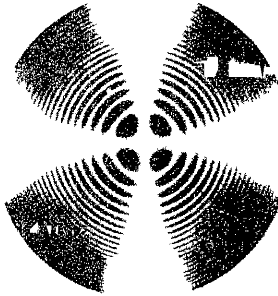


Abb. 55. Interferenzbild einer Platte aus Kalkspat senkrecht zur optischen Achse im konvergentstrahligen polarisierten Na-Licht (nach H. Hauswaldt).

Kristallplatten zwischen gekreuzten Nicols im konvergentstrahligen Licht. Schneidet man aus einem optisch einachsigen Kristall Platten senkrecht zur Achse, und bringt sie in den Polarisationsapparat für konvergentes Licht, so sieht man eine Interferenzerscheinung, wie sie in Abb. 55 abgebildet ist. Im einfarbigen Licht entsteht ein System konzentrischer schwarzer Kreise und ein schwarzes rechtwinkliges Balkenkreuz, die sog. Hauptisogyren. Sie entsprechen den Schwingungsrichtungen von Analysator und Polarisator. Die schwarzen Kreise nennt man Kreise gleichen Gangunterschiedes. Sie entstehen dadurch, daß infolge der zunehmenden Neigung der Strahlen im Präparat der Gangunterschied von o und e zunimmt, etwa so, wie er im Keil mit zunehmender Dicke zunahm. Hier erfolgt die Erscheinung nur rings um die optische Achse in der gleichen Weise. Im weißen Licht entstehen farbige Ringe aus den oben näher auseinandergesetzten Verhältnissen heraus. Im roten Licht sind die Kreise weiter als im blauen Licht, stärkere Doppelbrechung wirkt wie eine Verdickung der Platte, d. h. es drängen sich die Kreise zusammen um den Mittelpunkt, so daß im Gesichtsfeld immer mehr auftreten.



Abb. 56. Apatitplatte senkrecht zur optischen Achse mit einem $\frac{\lambda}{4}$ Glimmerplättchen kombiniert, im Na-Licht. Charakter der Doppelbrechung negativ (nach H. Hauswaldt).

Durch Kombinierung mit Gipsblättchen vom Rot der ersten Ordnung kann man auch hier durch Farbenwandlung in den einzelnen Quadranten zwischen den Hauptisogyren den Charakter der Doppelbrechung bestimmen. Es gilt als Regel: schiebt man ein Gipsblättchen so zwischen Polarisator und Analysator in den Strahlengang, daß die Schwingungsrichtung ll des sich langsamer fortpflanzenden Strahles von links unten nach rechts oben verläuft, so erhält man im rechten oberen Quadranten blau bei optisch positiven Kristallen, gelb bei optisch negativen. Man benutzt auch wohl Glimmerblättchen von einer Dicke, daß sie für sich im mittleren Gelb eine Verzögerung von $\frac{\lambda}{4}$ Wellenlänge erzeugen. Hier gelten ähnliche Bezieh-

ungen Man erhält für einen negativen Kristall ein Bild wie Abb 56 Es treten schwarze Flecken auf, deren Verbindungsgerade mit der II-Richtung der Glimmerlamelle ein + Zeichen oder ein — Zeichen ergibt

Zweiachsige Kristalle liefern senkrecht zur ersten Mittellinie im konvergenten Licht das Bild der Abb 57a b Die Hauptisogyren sind schwarze Hyperbeläste, die Kurven gleichen Gangunterschiedes Lemniskaten. Beim Drehen der



a



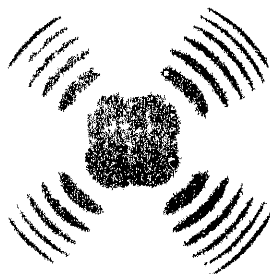
b

Abb. 57a, b. Aragonitplatte senkrecht zur I Mittellinie im konvergentstrahligen polarisierten Na-Licht: in Diagonalstellung (a) in Normalstellung (b) (nach H. Hauswaldt)

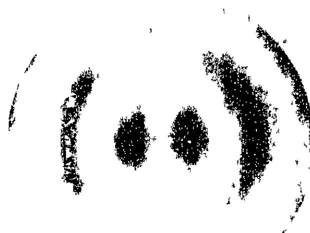
Kristallplatte verändert sich das Bild: man unterscheidet Normal- und Diagonalstellung. Es bestehen ähnliche Beziehungen und Bestimmungsmethoden wie bei einachsigen Kristallen. Auch hier muß auf die einschlägigen Lehrbücher der Kristalloptik verwiesen werden.

Der Winkel der optischen Achsen wird in sog. Achsenwinkelapparaten gemessen. Es sind das meist horizontalstehende Mikroskope für konvergentes Licht, bei denen eine Drehung der Präparate möglich ist Man hat bei der Berechnung des wahren Achsenwinkels im Kristall zu berücksichtigen, in welchem Medium man beobachtet, etwa in Luft oder in einer Flüssigkeit Der wahre Winkel der optischen Achsen, gewöhnlich mit 2V bezeichnet, ist eine charakteristische Größe für einen Kristall

Zirkulare Polarisation. In Kristallen bestimmter Symmetriegruppen wird die



a



b

Abb. 58. a Quarzplatte senkrecht zur optischen Achse, b Rohrzuckerplatte senkrecht zu einer optischen Achse zeigen zwischen gekreuzten Nicols im konvergenten Licht optisches Drehungsvermögen (nach H Hauswaldt).

Schwingungsebene eines einfallenden polarisierten Lichtstrahles beim Passieren des Kristalls um einen Winkel gedreht, der von der Plattendicke und von den betreffenden Eigenschaften des Kristalls abhängt. Bringt man z. B. einen Würfel des tetraedrisch-pentagondodekaedrisch kristallisierenden $NaClO_3$ zwischen gekreuzte Nicols, so beobachtet man ein

farbiges Gesichtsfeld, dessen Intensität und Färbung beim Drehen des Kristalls sich nicht ändert. Dickere oder dünnere Kristallplatten geben verschiedene Farben. Auch verändert sich die Färbung beim Drehen des Analysators allein. Ein gleiches Verhalten zeigen Quarzplatten, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten und nicht zu dünn sind. Das Prinzipielle der Erscheinung tritt zutage, wenn man im einfarbigen Lichte beobachtet, z. B.

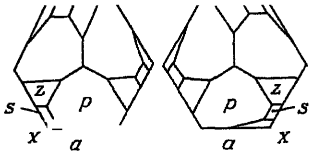


Abb 59a, b
Linker und rechter Quarzkristall

im Natriumlicht Um die zwischen gekreuzten Nicols helle Platte zu verdunkeln, muß man den Analysator um einen Winkelbetrag rechts oder links herumdrehen. Den Betrag α für 1 mm dicke Platten nennt man das spezifische Drehungsvermögen Für Quarz ist $\alpha = 21{,}68^0$ (Na), für Zinnober ist $\alpha =$ etwa 325^0 (rot) Die spezifische Drehung variiert mit der Farbe, sog R o t a t i o n s d i s p e r s i o n Dadurch erklärt sich die Farbenerscheinung im weißen Licht, indem nämlich die Lichtart im weißen Licht fehlt, deren Schwingungsebene nach der Drehung senkrecht auf der Schwingungsebene des Analysators steht. Auch zweiachsige Kristalle zeigen solches Drehungsvermögen in der Richtung der optischen Achsen. Im konvergenten Licht kennzeichnet sich diese Erscheinung daran, daß sich die Hauptisogyren nicht bis zur Mitte des Bildes erstrecken (Abb 58a, b).

In Dampf, Lösungen oder in der Schmelze sind diese Stoffe nicht optisch aktiv. Lösungen, die optisches Drehungsvermögen zeigen, wie z B Zuckerlösung, liefern Kristalle, die in gewendeten Formen auftreten und mit Drehungsvermögen behaftet sind. In der Umkehrung gilt dieser Satz also nicht

Die optische Aktivität kann auftreten in all den Klassen, in denen enantiomorphe, nur spiegelbildlich gleiche korrelate Formen vorkommen, und zwar unterscheidet man rechts- und linksdrehende Für Quarz gelten z B. die Beziehungen, daß der Rechtsquarz rechts dreht. Man erkennt den Rechtsquarz daran, daß an dem hexagonalen Prisma a oben rechts die Flächen des Trapezoeders x liegen, beim Linksquarz ist es umgekehrt (Abb. 59a, b). Das optische Drehungsvermögen ist in 11 Symmetrieklassen zu erwarten.

S p h ä r o l i t h i s c h e K r i s t a l l a g r e g a t e Bisweilen wachsen von einem Zentrum aus nach allen Richtungen des Raums radialstrahlig Kristallindividuen von gleicher Orientierung Im polarisierten Licht wird diese Erscheinung deutlich Abb. 60 zeigt ein solches Gebilde im Querschnitt zwischen gekreuzten Nicols Eine Erklärung ergibt sich daraus, daß die Schwingungsrichtungen der einzelnen Faserchen vom Zentrum aus gleichgerichtet sind Mit optischer Einachsigkeit hat diese im parallelstrahligen Lichte auftretende Erscheinung nichts zu tun.

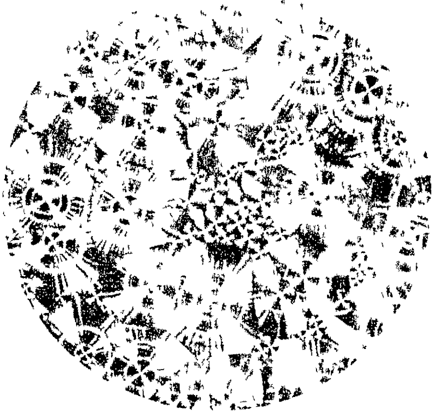


Abb 60 Sphärolithische Kristallaggregate von Cinchonidin im parallelstrahligen polarisierten Licht (nach H H a u s w a l d t).

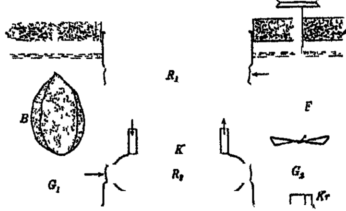


Abb 61. Kristallzuchtapparat für Lösungen (nach F. K r ü g e r)

Kristallzuchtapparate Zur Herstellung einwandfreier Kristalle leicht löslicher oder leicht schmelzbarer Stoffe hat man Apparate ersonnen, die auf dem Prinzip beruhen, den wachsenden Kristall in eine nur wenig übersättigte Lösung oder unterkühlte Schmelze zu bringen. Das geschieht zweckmäßig so, daß man an dem wachsen-

den Kristall vorbei eine etwas unterkuhlte Losung streichen laßt. Die Apparate sind auf Zirkulation eingerichtet, indem zwei Gefaße miteinander verbunden sind, wobei in den einen eine Auflosung bei erhohter Temperatur stattfindet, wahrend in dem andern die abgekuhlte, ubersättigte Losung den Kristall zum Wachsen bringt. Ein Prinzip ist in Abb. 61 verwirklicht. In zwei durch die Rohren R_1 und R_2 verbundenen Gefaßen G_1 und G_2 zirkuliert eine gesattigte Losung. Das Gefaß G_1 wird durch elektrische Erwarmung auf eine etwas erhohte Temperatur gebracht, so daß sich die im Beutel B befindliche Substanz auflosen kann. Ein Flugelruhrer F bewirkt eine Durchruhrung neben einer gleichzeitigen Zirkulation im Sinne der Pfeile. Ein Kuhler K kuhlt

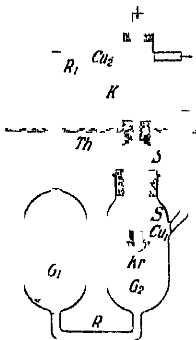


Abb. 62. Kristallzuchtapparat fur niedrigschmelzende Stoffe (nach R. Nacken).

die im Rohr R_2 fließende Losung, so daß in das Gefäß G_1 eine wenig ubersattigte Losung einfließt, die dem Kristall Kr zugefuhrt wird. Bei der Benutzung des Apparates ist es bei jedem Stoff notig, Versuche uber die gunstigsten Bedingungen zu machen, ev. sind zur Erzielung schoner Kristalle Zusätze organischer oder anorganischer Natur notig.

Aus niedrig schmelzenden Stoffen kann ein Kristall entstehen, wenn man aus dem Innern des Kristalls heraus Wärme entzieht. Dies ist bei der in Abb. 62 dargestellten Anordnung möglich. An dem Ende eines Kupferstabes Cu befindet sich ein kleines Kristallbruchstuck Kr. Durch einen Wasserkuhler K wird dem herausragenden Kupferstab Warme entzogen. Hierbei wird der ganze Apparat in einen Thermostaten gesetzt, dessen Temperatur der Schmelztemperatur der Substanz entspricht oder etwas hoher ist. Die Geschwindigkeit der Kristallisation kann unter geeigneten Bedingungen so groß werden, daß man das Wachsen unmittelbar mit dem Auge erkennen kann. Gleichzeitig dient der Apparat dazu, reine Stoffe darzustellen.

III. Symmetrie des Diskontinuums. — Strukturlehre.

Raumgitter. Das Auftreten von ebenen Flächen, die dem Gesetz von der Rationalität der Achsenabschnitte genugen, ferner die Erscheinung der ebenflachigen Spaltbarkeit fuhrten schon fruhzeitig dazu, den Aufbau des Kristalls durch Annahme kleinster Teilchen zu erklaren, die sich gesetzmaßig anordnen konnen. So finden wir schon bei R. J. Hauy (1743—1822) Versuche aus den Spaltungsformen der

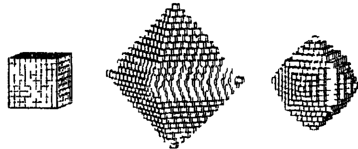


Abb. 63. Aufbau eines Oktaeders und Rhombendodekaeders aus Wurfeln (nach R. J. Hauy).

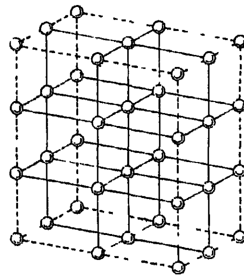


Abb. 64. Raumgitter.

Kristalle als integrierenden Molekulen z. B. des Wurfels am Steinsalz die Formen dieses Minerals abzuleiten, Abb. 63. Ein weiterer Schritt in dieser Richtung war die von M. L. Frankenheim (1835) und A. Bravais (1848) eingefuhrte Vorstellung der Raumgitter. Hierbei denkt man sich die kleinsten Massenteilchen regelmäßig im Raum angeordnet, so daß jedes Teilchen von den anderen gleichartig umgeben ist. Man kommt am einfachsten zu Raumgittern, wenn man sich drei Scharen A, B, C von parallelen Ebenen so angeordnet denkt, daß der senkrechte Abstand zwischen derselben Schar gleich weit ist. Die Schnittpunkte je dreier Ebenen liefern die Gitterpunkte, die Schnittlinien je zweier die Gitterlinien. Diese Linien können sich unter beliebigen Winkeln α, β, γ schneiden, welche mit den im allgemeinen

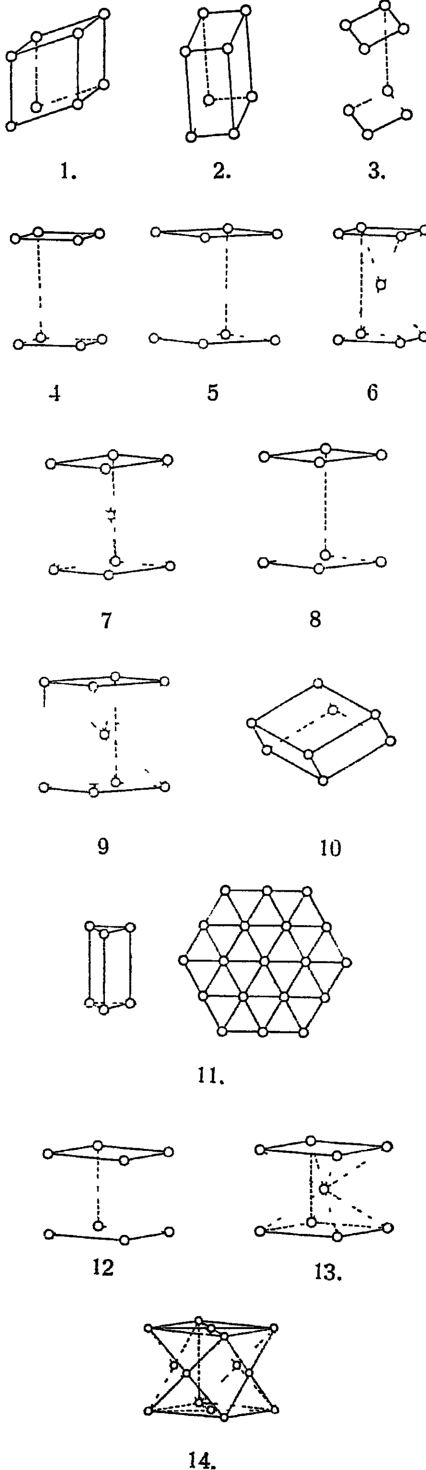


Abb 65 Die 14 einfachen Raumgittertypen (zusammengestellt von F. Rinne).

1. Triklines Raumgitter.
2. Monoklin pinakoidales Raumgitter.
3. Monoklin prismatisches Raumgitter.
4. Rhombisch pinakoidales Raumgitter.
5. Rhombisch prismatisches Raumgitter
6. Korperzentriertes rhombisch pinakoidales Raumgitter
7. Korperzentriertes rhombisch prismatisches Raumgitter
8. Tetragonales Raumgitter.
9. Korperzentriertes tetragonales Raumgitter.
10. Rhomboedrisches Raumgitter
11. Trigonal bzw hexagonal prismatisches Raumgitter
12. Wurfeliges Raumgitter
13. Korperzentriertes wurfeliges Raumgitter.
14. Flachenzentriertes wurfeliges Raumgitter.

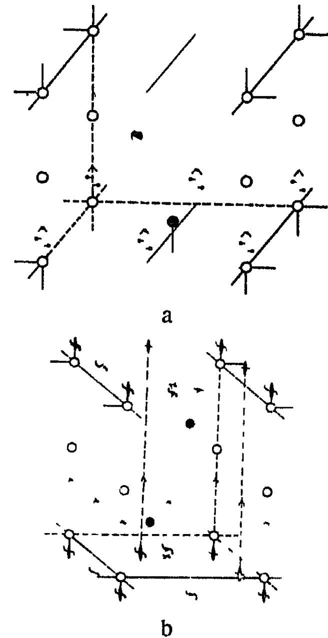


Abb 66a, b. Gleitspiegelungsebene und Schraubungsachse im Raumgitter (nach F Rinne).

verschiedenen Abstanden a, b, c der einzelnen Ebenenscharen die Gitterkonstanten bilden. Als Elementarparallelepiped bezeichnet man den kleinsten von drei Paaren von Gitterebenen begrenzten Raum, Abb 64.

Anzahl der Raumgitter. Die sieben Kristallsysteme werden durch 14 Raumgittertypen versinnbildlicht, Abb. 65. Durch Ineinandersetzen und Erweiterung der Symmetrieelemente, die auf die Kristallflachengestaltung einen Einfluß nicht ausuben, konnen 230 verschiedene Anordnungen abgeleitet werden, die sich auf die 32 Symmetrieklassen verteilen mussen.

Neben den schon bekannten Symmetrieelementen der Symmetrieachsen, -ebenen, Drehspiegelachsen und Zentren sind noch möglich Gleitspiegelungsebenen und Schraubungsachsen. Bei Gleitspiegelungsebenen gehen die Punkte eines Gitters in gleichberechtigte über durch eine Verschiebung des Gitters und einer damit verbundenen Spiegelung, Schraubungsachsen sind solche Achsen, bei denen

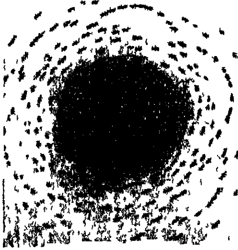


Abb. 67. Interferenzbild beim Durchgang eines Röntgenlichtstrahls durch eine basische Platte von Beryll.

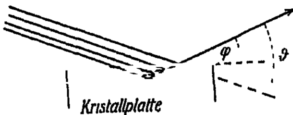


Abb. 68.
Methode von W. H. und W. L. Bragg

eine Verschiebung neben der Drehung auftritt, Abb. 66a, b.

Nachweis der Raumgitterstruktur. Diese theoretischen Überlegungen, die besonders durch A. Schönfließ (1888) ausgebaut wurden, bekamen durch die Entdeckung von M. v. Laue (1912) ganz außerordentliche Bedeutung. Läßt man nämlich einen durch eine Blende aus einem größeren Bündel herausgeschnittenen Röntgenstrahl durch eine Kristallplatte hindurchgehen, so erleidet dieser Strahl Beugungen ähnlich wie ein Lichtstrahl, der durch ein feines Seidennetz hindurchgeht. Solche Beugungsbilder liefern auf der photographischen Platte Flecken verschieden starker Schwärzung, deren Anordnung die Symmetrie des Kristallgitters verrät. So zeigt Abb. 67 die durch eine basische Platte von Beryll entstandene Verteilung der Flecken. Der Strahl steht senkrecht zur Kristallplatte, zu der parallel eine photographische Platte angeordnet ist. Man erkennt deutlich, daß die Interferenzfigur einen sechszähligen Drehungsmittelpunkt, ferner zweimal je drei Symmetrieebenen besitzt.

Ausweitung der Raumgitterelemente. Übersichtlicher zur Berechnung der Gitterkonstanten ist die von W. H. und W. L. Bragg angegebene Methode der Reflexion von Röntgenstrahlen an Gitterebenen. Es läßt sich eine Beziehung aufstellen, nach der $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\varphi$ ist. Fällt ein Röntgenstrahl unter einem Winkel (Abb. 68) auf eine Kristallplatte, so tritt ein Maximum der Reflexionsfähigkeit ein, wenn der Winkel φ der obigen Gleichung genügt, in der λ die Wellen-

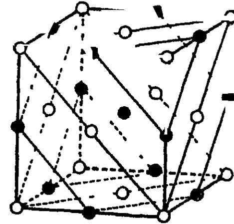


Abb. 69. Strukturbild des Steinsalzes. ● Na-Atome, ○ Cl-Atome (nach Bragg)

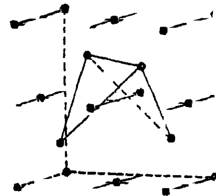


Abb. 70. Strukturbild des Diamants. ● C-Atome (nach Bragg)

länge des Röntgenlichtes, d der Abstand der Gitterebenen und n eine ganze rationale Zahl 1, 2, 3 . . . ist. Das Maximum der Reflexstrahlung läßt sich messen z. B. durch ionisierende Wirkung der Strahlen.

Auf diesem Wege gelingt es, die Gitterkonstanten von Kristallen zu bestimmen. Abb. 69 zeigt die Anordnung der Atome im Steinsalz. In den Ecken des Würfels liegen abwechselnd die Schwerpunkte der Na- und Cl-Atome, der senkrechte Abstand der Gitterebenen beträgt $5{,}62 \cdot 10^{-8}$ cm. In einem würfelförmigen Stück Steinsalz von 1 mm Kantenlänge folgen sich über $1\frac{1}{2}$ Millionen mal in jeder der drei Hauptrichtungen des Würfels die Raumgebilde des kubischen Gitters.

Für einatomige Stoffe, z. B. Metalle, erhält man so kubische Gitter mit den Konstanten $3{,}61 \cdot 10^{-8}$ cm für Kupfer; $4{,}07 \cdot 10^{-8}$ für Gold; $4{,}08 \cdot 10^{-8}$ für Silber. Für Diamant ist eine etwas kompliziertere Struktur maßgebend, mit einem Abstand von $3{,}56 \cdot 10^{-8}$ cm. Abb. 70, die auch für

Zinkblende ZnS gilt. Als Atombau einer komplizierteren Verbindung sei das Strukturbild von Alaun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ wiedergegeben (Abb 71).

P. Debye und P. Scherrer fuhrten ein Verfahren ein, das pulverformige Stoffe zu untersuchen gestattet Abb. 72 zeigt die Versuchsanordnung. In die Längsachse eines zylindrischen Filmes wird das Kristallpulver in Stabchenform aufgestellt und quer dazu durchleuchtet So lassen sich beliebige Pulver untersuchen und auch auf Flussigkeiten ist die Methode aus-

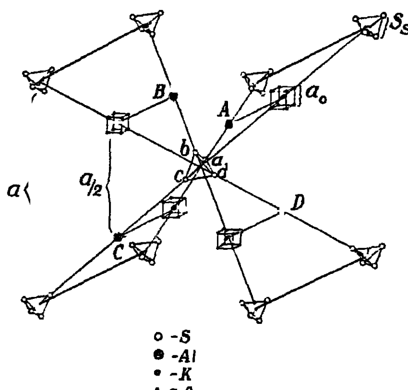


Abb 71 Strukturbild des Alauns (nach L Vegard)

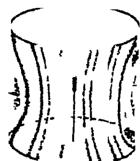


Abb 72 Methode von P Debye und P Scherrer zur Untersuchung von pulver formigen Substanzen

gedehnt worden. So zeigte sich, daß sog amorpher Kohlenstoff, Ruß, denselben Aufbau besitzt wie Graphit, und im Benzolring wurde als Abstand zweier benachbarter C-Atome im Sechsring $6{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm ermittelt.

Bedeutung der Versuche Die eben geschilderten Versuche sind von außergewohnlicher Bedeutung nicht nur fur die Erkenntnis der Materien, sondern auch fur die Ableitung der die Materie beherrschenden Gesetze auf der Grundlage der Gesetze fur die einzelnen Bausteine. Unsere Erkenntnis geht aber schon bis in diese Bausteine hinein, die selbst wieder aus komplizierten Systemen elektrischer Natur aufgebaut sind. Vor allem sucht man so die kristallographischen Eigenschaften unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu fassen, und Ansätze hierzu sind in den zahlreichen Arbeiten uber diesen Gegenstand schon vorhanden.

R Nacken.

Kristallgummi s. Starke 2
Kristallsoda s. Natriumkarbonat
Kron s. Textilien unter Flachs.
Kronengrund s. Plastische Massen 1.
Kronenmarke (Alaungips) s. Steine V, A, 2.
Krumelzucker s Zucker 1.
Krupp-Schnelldrehstahl s Eisen V, 10.
Krusta-Kristalla s. Steine V, L.
Krutolin s Fette II, H
Kryolith, kunstl. s Natriumaluminiumfluorid, Aluminiumoxyd, Verw
Krypton s Edelgase 4.
Krystalline s Plastische Massen 1.
Kuhhaare s Textilien A, III, a, 7.
Kühlgefaße s Tonwaren
Kühlweinschiefer s Steine V, F.
Kumaronfirnisse s Firnisse 2
Kumaronharze s Steinkohlenteer 8; Harze A, 10, II
Kunstharze s Harze A, 10.
Kunsthonig s. Zucker 2
Kunsthorn s Aldehyde 1, Eiweiß 3.
Kunstleder s Plastische Massen 1
Kunstmarmor s Steine III, 8, C, V, A, 2.
Kunstseide s. Textilien A, III, b, 5, B, IV, 19, C, II, 17
Kunststeine s Steine III.
Kunstterrakotta s Farbstoffe II, A.
Kunstwolle s Textilien A, III, a, 2.
Küpenfarbstoffe s. Farbstoffe III.

Kupfer, engl · copper; franz.. cuivre; lat.: cuprum Chemisches Element, Metall; Zeichen. Cu Atomgewicht 63,57, Kristallform regular-holoedrisch (verzerrte Oktaeder, Wurfel, Rhombendodekaeder). Naturliches, elektrolytisches und durch Recken und Gluhen verarbeitetes Kupfer zeigt kristalline Struktur, gegossenes Kupfer ist infolge der Einflusse von Kupfer-Oxydul dendritisch. Der Bruch ist bei reinem Kupfer hakig-zackig, bei weniger reinem kornig.

Das *Kupfer des Handels* ist, wenn es nicht auf elektrolytischem Wege hergestellt oder gereinigt wurde, mehr oder weniger verunreinigt durch Beimengungen, von denen besonders zu nennen sind. Blei, Antimon, Eisen, Zinn, Zink und Sauerstoff (in der Form von Kupferoxydul). Das Kupferoxydul bildet mit dem Kupfermetall ein Eutektikum mit 3,5% Kupferoxydul (d. s. 0,39% Sauerstoff), der Schmelzpunkt

des Eutektikums liegt bei 1065°, das Diagramm ist in Abb. 1 dargestellt[1]).

Schmelzpunkt: Wird Kupfer unter Luftabschluß geschmolzen, so ist der Schmp. 1084°; hat dagegen die Luft beim Schmelzen Zutritt, so wird Sauerstoff aufgenommen und es entsteht ein Schmelzintervall gemäß dem Diagramm Abb. 1, das Schmelzen beginnt mit der Erhitzung bei 1065°. Kurz vor Erreichung des Schmelzpunktes wird das Kupfer wie viele Metalle hart und spröde und ist dann leicht durch Zerschlagen usw. zu zerkleinern.

Der *Siedepunkt* liegt bei etwa 2300°, Kupfer kann daher im elektrischen Lichtbogen verflüchtigt werden.

Die *Dichte* des Kupfers ist 8,65 bis 8,93, sie liegt um so höher, je reiner das Metall ist. Zwischen dem gegossenen, gehammerten oder gewalzten und geglühten Zustande bestehen hinsichtlich der Dichte keine praktischen Unterschiede[2])[3]).

Genauere Werte geben Kahlbaum und Sturm[2]):

	kalt gereckt	geglüht
Elektrolyt-Kupfer	8,5 —8,9	8,6 —8,9
Werk-Kupfer	8,83—8,85	8,83—8,85

Im flüssigen Kupfer ist D = 8,22.

Die *Ausdehnung durch die Wärme* ist (linear)

bei + 18° = 0,0000161
von 0 bis + 100° = 0,0000170
von + 100 bis + 300° = 0,0000188

Die *Leitfähigkeit für Wärme* ist recht groß, für reinstes Metall 0,96 von der des Silbers, für weniger reines Material geringer.

Die *spezifische Wärme* beträgt im Mittel 0,09272. Die Schmelzwärme ist 41,63 cal., die Gesamtschmelzwärme 154 cal.

Beim *Erhitzen* an der Luft treten (ähnlich wie beim Stahl) Anlauffarben auf, und zwar in der Reihenfolge orange — rosenrot — violett — stahlweiß — gelb — fleischrot — blaugrün — grau. Außer von der Temperatur hängt die Anlauffarbe auch von der Erhitzungsdauer ab; vgl. die nachstehenden Angaben von Schwirkus und Lichtenstein[4]):

10 Minuten bei 200°: rosenrot,
18 „ „ 285°: messinggelb,
27 „ „ 340°: blaugrün.

Geht die Erhitzung noch weiter, so entsteht eine schwarze Rinde auf dem Kupfer, die außen aus Oxyd, nach innen aus Oxydul besteht (Kupferhammerschlag). Beim Verbrennen gibt das Kupfer eine charakteristische intensiv hellgrüne Lichterscheinung.

Mechanische Eigenschaften: Der Elastizitätsmodul des Kupfers ist im gezogenen Zustand 12500, im angelassenen 10500, er sinkt beim Erhitzen recht merklich und beträgt bei 100° 9830, bei 200° 7860.

Die Zerreißfestigkeit gegossenen Kupfers beträgt etwa 16—20 kg/qmm, die Dehnung ist 15—27%, die Kontraktion 14—20%. Kaltrecken durch Walzen, Hammern usw. erhöht die Festigkeit unter Abfall der Dehnung, anschließendes Glühen setzt die Festigkeit wieder herab und zeitigt sehr hohe Dehnungen. Zusätze schon kleiner Mengen von Fremdmetallen, insbesondere von Arsen, Mangan, Zinn, Nickel, Eisen, Phosphor erhöhen die Festig-

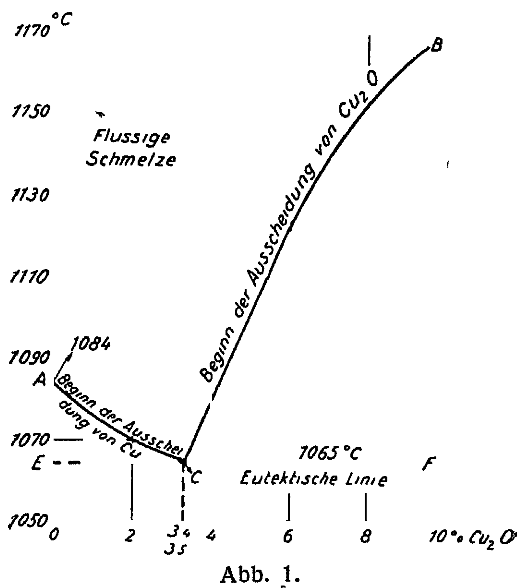


Abb. 1.

keit sehr merklich, die Dehnung wird verschieden beeinflußt. Im einzelnen können folgende Ziffern angegeben werden.

a) Wirkung der *Kaltreckung* nach Webster[5]), vgl. nachstehende Tabelle.

Querschnitts-verminderung durch Walzen %	Bruch-grenze kg/qmm	Dehnung %	Kon-traktion %
0	22	43	72
10	25	27	69
20	31	13	65
30	34	7	61
40	36,5	6	58
50	38,5	5,5	57
60	41	5	56
70	43	4	55

Es ist bemerkenswert, daß bei der kräftigen Festigkeitssteigerung die Dehnung zwar bei einer nicht sehr starken Kaltreckung bereits stark zu fallen beginnt, während die Kontraktion noch bei sehr starker Kaltreckung hohe Werte beibehält. In sehr weitgehend kalt gezogenem Draht

werden Festigkeiten bis über 45 kg/qmm erreicht, wobei allerdings die Dehnung auf etwa 1% sinkt[6])

b) Wirkung des *Erhitzens* auf kalt gerecktes Material. Nach Weidig[7]) zeigt hartgezogenes Elektrolytkupfer (Draht) bei verschiedener Glühbehandlung folgende Festigkeitszahlen.

Behandlung	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %
kalt gezogen	32,71	5,8
1 Std. bei 400° geglüht	22,63	40,0
1 „ „ 600° „	22,49	40,0
1 „ „ 800° „	20,90	35,12

Demnach ist das Material bei einer Glühtemperatur von 400° bereits wieder vollständig erweicht, Glühen bei 800° übt

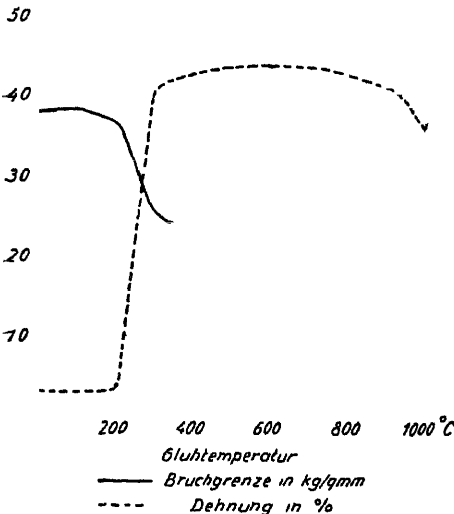


Abb. 2.

bereits eine ungünstige Wirkung aus, da dann Bruchgrenze und Dehnung gleichzeitig sinken.

Kudrimow[8]) stellte in einem Kupfer mit 99,66% Reingehalt fest, daß die Wirkung der Kaltreckung durch Glühen schon bei 200° abzunehmen begann, bei etwa 300° war das Kupfer vollständig erweicht (Abb. 2). Der Eintritt der Erweichung ist aber abhängig von der Reinheit des Kupfers, so fand Girard[9]) in einem sehr reinen Kupfer, daß die Verfestigung durch Kaltreckung schon zwischen 100 und 200° verschwand, während Martens[10]) ein recht unreines Kupfer auf 300 bis 400° erhitzen mußte, um den Einfluß der Kaltreckung zu beheben. Noch höhere Temperaturen — 480 bis 660° — fand Heyn[10]) in von ihm untersuchten Proben. Um sicher ein Weichglühen zu erreichen, ist es daher notwendig, das kalt gereckte Kupfer auf mindestens 600° zu erhitzen, in der Praxis geht man meist auf dunkle Rotglut (etwa 650°)[11]). Bei hohen Temperaturen — 900° — stellte Baucke[12]) ein sehr schnelles Wachstum der Kristalle fest, was auf die auch von Weidig festgestellte Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften hinweist. Von Einfluß ist aber außer der Glühtemperatur auch die Glühdauer. Baucke fand, daß die Korngröße, die bei 1025° innerhalb 10 Minuten zu erzielen war, bei einer Glühtemperatur von 450° sich auch nach 75 Tagen bildete. Je kleiner ferner die Gegenstände sind, die geglüht werden, desto schneller erweichen sie, dünne Drähte müssen daher besonders vorsichtig geglüht werden.

c) Bei *höheren Temperaturen* nimmt die Festigkeit des Kupfers merklich ab. Rudeloff[13]) stellte folgende Zahlen fest.

Temperatur	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %
15°	23,7	41,6	67,0
100°	21,0	45,2	68,5
200°	17,5	44,8	69,0
300°	15,7	40,1	52,7
400°	9,7	28,4	30,0

Der Abfall in der Festigkeit macht sich demnach schon bei 100° bemerkbar und wird oberhalb 300° sehr stark. Versuche von Le Chatelier[14]) hatten ein ähnliches Ergebnis, er fand noch, daß oberhalb 400° auch die Dehnung sehr stark abfällt. Die deutschen Bauvorschriften setzen daher fest, daß bei einem Kupfer mit einer Festigkeit von 22 kg/qmm bei 120° für jede 20° Temperaturerhöhung mit 1 kg/qmm weniger Festigkeit zu rechnen ist. Bei Kupfergegenständen in Apparaten und Maschinen, die höheren Temperaturen ausgesetzt sind, ist eine Beachtung dieser Verhältnisse sehr wichtig.

Wichtig ist hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften des Kupfers noch vor allem seine niedrige Streckgrenze (im geglühten Zustande); Kupfer ist aus diesem Grunde ein wichtiges Material für solche Gegenstände, die häufigen Temperaturwechseln ausgesetzt sind (Lokomotivfeuerbuchsen), die niedrige Streckgrenze verhindert hier das Entstehen von Spannungen.

Elastizität zeigt das Kupfer nur im kalt gereckten Zustande.

Die Zähigkeit des Kupfers ist sehr groß, es läßt sich im kalten Zustande —

ebenso im warmen — sehr gut recken, ziehen usw.

Die Druckfestigkeit ist für gezogenes Material 60 kg/qmm.

Die Härte nach Brinell ist für geglühtes Elektrolytkupfer 35 bis 40, für Raffinadkupfer 40 bis 48. Durch Kaltrecken steigt die Härte entsprechend der Festigkeit auf 80 bis 120. Im warm gewalzten Kupfer beträgt die Härte etwa 60. Im einzelnen stellte Kürth[15]) für Elektrolytkupfer folgende Härtewerte fest (mit einem Druck von 600 kg und einem Kugeldurchmesser von 10 mm):

Verhältnis von Ausgangsquerschnitt zu erwalztem Querschnitt	= 1	1,1	1,2	1,3	1,4
Härte	40	64	76	84	88

Die Kerbzähigkeit gut durchgearbeiteten und geglühten Kupfers beträgt etwa 10 mkg/qcm. Warm gewalztes Material hat etwa 6, im kalt gewalzten sinkt die Kerbzähigkeit bis auf 2 mkg/qcm. (Sauerstoff setzt die Kerbzähigkeit sehr stark herab, ebenso ist Wismut von großem Nachteil.) Nach einem Kaltrecken wird der beste Wert für die Kerbzähigkeit wieder erreicht durch Anlassen auf 700°; wird die Anlaßtemperatur weit darüber hinaus gesteigert, so tritt Überhitzung und namentlich ein starker Abfall der Zähigkeit ein[11]) [16]).

Die im Handelskupfer vorhandenen Beimengungen von anderen Metallen und auch von Metalloiden machen sich bereits in verhältnismäßig geringen Mengen durch einen mehr oder weniger kräftigen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften bemerkbar. Hierüber läßt sich folgendes mitteilen[17—21])

Arsen wirkt in Mengen von einigen Zehntel Prozent günstig auf Festigkeit und Zähigkeit, so teilt Stahl[17]) für ein Kupfer mit 0,3 bis 0,35% Arsen folgende Werte mit: Bruchgrenze 22 bis 23 kg/qmm, Dehnung 33 bis 44%, Kontraktion 47 bis 62%. Auch die oben mitgeteilten Werte aus den Untersuchungen von Oberhoffer[11]) beziehen sich auf ein Kupfer mit 0,23% Arsen. Steigt dagegen der Arsengehalt stark an, so wird das Metall spröde, die Grenze für den Beginn dieses schädlichen Einflusses scheint bei etwa 0,7% zu liegen. Besonders kräftig soll der nachteilige Einfluß des Arsens sein, wenn neben ihm gleichzeitig Nickel als Verunreinigung vorhanden ist. Ähnlich wie Arsen, in kleinen Mengen günstig, in größeren aber härtesteigernd und die Dehnung herabsetzend, wirken auch Blei und Phosphor.

Antimon allein wirkt nach Stahl[20]) in Mengen bis zu 0,4% günstig, es übt aber schon in geringen Mengen einen schädlichen Einfluß aus, wenn neben ihm Nickel oder Mangan vorhanden sind. Wismut wirkt dagegen schon in ganz geringen Mengen (weniger als $^1/_{10}$%) sehr nachteilig auf die Festigkeitseigenschaften des Kupfers ein, es macht das Metall sehr spröde.

Nickel und Eisen erhöhen die Zerreißfestigkeit ohne die Dehnung wesentlich zu beeinflussen. Das Mansfelder Raffinadkupfer enthält immer einige Zehntel Prozent Nickel und hat dabei vorzügliche Festigkeitseigenschaften, z. B. in gewalzten Platten eine Bruchgrenze von 23 bis 23,6 kg/qmm, eine Dehnung von 40 bis 42,6% und eine Kontraktion von 57 bis 62%.

Sauerstoffgehalt beeinträchtigt die Zugfestigkeit, wenn der durch ihn erzeugte Oxydulgehalt die Grenze von 0,45% erreicht, dagegen wird die Zähigkeit, insbesondere der Widerstand gegen Schlagbeanspruchung nach Baucke schon bedeutend eher herabgesetzt[10]).

Über den Einfluß von Phosphor, Mangan und Zinn auf Bruchfestigkeit und Dehnung liegen ziffernmäßige Angaben von Munker[21]) vor, die nachstehend mitgeteilt werden:

(Tabelle s. S. 434.)

Farbe: Kupfer ist außer Gold das einzige nicht weiße Metall, auf frischem Bruch hat reines Kupfer eine Farbe, der die Bezeichnung lachsrot am ehesten entspricht, die Bruchflächen haben einen seidenartigen Glanz. Die Außenflächen sind infolge des Vorhandenseins von Kupferoxydul tiefer rot, ebenso wird auch die Bruchfläche tiefer rot, wenn ein Kupferoxydulgehalt im Metall vorliegt.

In sehr dünnen Schichten läßt Kupfer Licht durch und erscheint grünlich bis blau. Durch die *Einwirkung des Lichtes* kann Kupfer geschwärzt werden, dies tritt besonders dann ein, wenn es vorher mit Kupferchlorid behandelt wurde[22]).

Elektrische Eigenschaften[3]): Kupfer ist von allen technisch in größeren Mengen zur Verwendung kommenden Metallen der beste Leiter für Elektrizität, sein spez. Widerstand beträgt 0,0167 bis 0,0175. Für besten geglühten Draht ist der genaue Wert 0,01784, für überschlägliche Rechnungen in Fällen, wo nicht mit besonderer Erwärmung zu rechnen ist, setzt man den spez. Widerstand zu $^1/_{57}$, an, bei Dynamos usw., wo mit einer Erwärmung zu rechnen ist, nimmt man $^1/_{50}$ bis $^1/_{55}$ an.

Der Temperaturkoeffizient ist 0,004, der Wert für besten geglühten Draht ist genau 0,00393[23]). Nach Nortrup[24]) steigt der spez. Widerstand mit der Temperatur in der Weise, daß dem Wert 0,0172 bei 20° ein solcher von 0,0942 bei 1000° gegenübersteht.

Nr. der Probe	Phosphor	Mangan	Zinn	bei 500° C. ausgeglüht und langsam abgekühlt Bruchgrenze kg/qmm	Bruchdehnung %
1	reines Kupfer			22,83	46,64
2	0,014	—	—	22,96	46,54
3	0,042	—	—	23,04	45,84
4	0,092	—	—	23,62	44,80
5	0,173	—	—	24,33	41,70
6	0,399	—	—	25,52	40,74
7	0,563	—	—	27,07	40,02
8	1,062	—	—	28,84	39,87
9	Spur	0,04	—	22,94	45,69
10	„	0,07	—	23,35	44,72
11	„	0,12	—	23,80	44,52
12	„	0,19	—	23,53	44,15
13	„	0,29	—	24,28	44,43
14	„	0,40	—	24,41	44,31
15	„	0,61	—	24,57	44,38
16	„	0,98	—	25,82	44,41
17	„	1,34	—	27,04	42,58
18	„	1,49	—	27,40	40,56
19	Spur	—	0,13	24,70	43,97
20	„	—	0,24	25,28	43,22
21	„	—	0,32	25,57	43,05
22	„	—	0,40	25,45	43,08
23	„	—	0,53	25,99	42,68
24	„	—	0,62	26,88	42,32
25	„	—	0,88	26,79	42,10
26	„	—	1,15	27,62	42,39
27	„	—	1,24	28,76	42,26
28	„	—	1,46	29,31	41,35

Hart gezogener Draht aus reinem Kupfer leitet etwas schlechter als weich geglühter. Verunreinigungen setzen die Leitfähigkeit des Kupfers in recht starkem Maße herab. Setzt man für die Leitfähigkeit im reinen Zustande den Wert 57 bis 58, so beträgt sie bei

1,06%	Phosphor	7,9
1,49%	Mangan	15,0
1,46%	Zinn	26,0

Das Diagramm Abb. 3 (nach Guertler[25])) gibt in Form von Kurven ein Bild des Einflusses verschiedener Zusätze auf die Leitfähigkeit, danach wirkt Zink von den in der Zusammenstellung aufgenommenen Metallen am wenigsten nachteilig, am stärksten setzt Phosphor die Leitfähigkeit herab.

In *thermo-elektrischer* Hinsicht ist das Kupfer ziemlich stark negativ, und zwar um so mehr, je reiner es ist.

Kupfer ist *diamagnetisch.*

In Beziehung auf *elektrotechnische* Verwendung ist Kupfer vor allem das wichtigste Material für Leitungszwecke, Schaltungen, Motorwicklungen u. dgl., hierbei ist nicht nur seine hohe Leitfähigkeit von Vorteil, sondern auch seine gute Beständigkeit an der Luft, seine leichte Verarbeitbarkeit durch Walzen, Ziehen usw., sein hoher Schmelzpunkt, seine guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere seine hohe Zähigkeit und seine leichte Lotbarkeit.

Elektrochemische Eigenschaften. Kupfer wird durch Eisen, Zink, Magnesium aus seinen Lösungen ausgeschieden, es steht nach dem negativen Ende der Voltaschen Reihe zu und ist daher auf elektrolytischem Wege aus seinen Lösungen sehr leicht auszufällen. Das elektrische Potential des Kupfers, bezogen auf das des Wasserstoffs gleich 0, ist elektro-negativ wie das der Edelmetalle, im Gegensatz zu Zink, Blei, Zinn, Nickel, Eisen. Diese Eigenschaft des Metalles ist wichtig zunächst für die Reindarstellung des Kupfers; bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung mit einer Anode aus verunreinigtem Kupfer geht reines Kupfer an die Kathode, während die Beimengungen an anderen Metallen — Zinn, Blei, Eisen, Zink usw. — in Lösung bleiben oder den Anodenschlamm bilden. Ferner

beruht auf der leichten Niederschlagbarkeit des Kupfers seine Verwendung in der Galvanotechnik und Galvanostegie.

Kupfer hat einen schönen *Klang*, der durch metallische Zusätze noch verbessert wird (Übergang zu Bronze).

Chemisches Verhalten. Trockene Luft sowie salzfreies Wasser greifen das Kupfer nicht an. Beim Erhitzen an der Luft tritt eine schwache oberflächliche Oxydation ein, die sich von 200° ab in der Bildung von Anlauffarben kundgibt. Unter dem Einfluß von wasser- und kohlensäurehaltiger Luft wird das Kupfer zunächst grau, dann blaugrün gefärbt infolge der Bildung einer Schicht von basischem Karbonat, die das darunter liegende Metall dann vor weiterem Angriff schützt; der Überzug wird als Patina oder auch als Grünspan bezeichnet. Ein Gehalt des Kupfers an Aluminium, Silizium oder Zinn soll den Widerstand gegen die Korrosion erhöhen.

Seewasser greift bei Luftzutritt das Kupfer langsam an, und zwar reineres stärker, als weniger reines. Geglühtes Kupfer wird doppelt so stark angegriffen wie kalt gerecktes. Ein Gehalt an Arsen soll besonders widerstandsfähig machen. Steht das Kupfer in Berührung mit Eisen, so wird hierdurch eine Schutzwirkung auf das Kupfer ausgeübt, das Eisen wird aber um so schneller korrodiert.

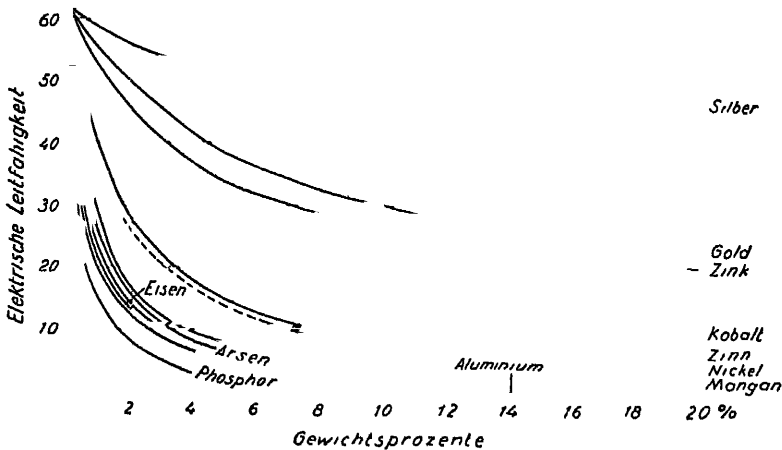


Abb. 3.

Lösungen von Chloriden und Bikarbonaten greifen das Kupfer kaum an, dagegen wirken Wässer, welche Sauerstoff, Stickstoffsubstanzen oder Ammoniak enthalten, stark ein.

Unter der Einwirkung von Wasserdampf für längere Zeit soll das Kupfer brüchig werden.

Beim Erhitzen des Kupfers in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff oder auch von wasserstoffhaltigen Gasen (z. B. Leuchtgas) wird Wasserstoff vom Kupfer aufgenommen. Durch diesen eindringenden Wasserstoff wird etwa vorhandenes Kupferoxydul reduziert, es bildet sich reines Kupfer und Wasserdampf. Da dieser im Gegensatz zum Wasserstoff nicht durch das Metall hindurchdiffundieren kann, sprengt er es beim weiteren Erhitzen auf, es entstehen zahlreiche feine Haarrisse, die das Metall unbrauchbar machen. Kupfersorten, die oxydulfrei sind, zeigen diese Erscheinung daher nicht, alle anderen Sorten — und dies ist die Mehrzahl — müssen beim Erhitzen mit Gasflammen — z. B. beim Löten — vor der Berührung mit Teilen der Flamme, die noch unverbrannten Wasserstoff enthalten, gehütet werden.

Im geschmolzenen Zustande löst das Kupfer eine Reihe von Gasen sehr leicht auf, insbesondere Wasserstoff, Kohlenoxyd, schweflige Säure. Beim Erstarren und bei der Abkühlung werden diese Gase wieder abgegeben und führen daher beim Kupferguß zu der Erscheinung des „Spratzens“, die Gußstücke werden stark porös. Durch Anwendung besonderer Zusätze kann dem entgegengewirkt werden, s. unter Verarbeitung. Immerhin macht diese Eigenschaft das Kupfer zu einem Material, das für Zwecke des Metall-Formgusses sehr wenig in Betracht kommt.

Infolge seiner stark elektronegativen Eigenschaft wird Kupfer von Säuren nur angegriffen, wenn Sauerstoff gleichzeitig einwirken kann, ein einfacher Ersatz des Wasserstoffs in Säuren durch das Metall

tritt bei Kupfer nur in sehr geringem Maße ein. Salzsaure greift daher Kupfer kaum an, auch Schwefelsaure wirkt bei gewohnlicher Temperatur nur sehr schwach ein, beim Erhitzen wird Kupfer von ihr gelost, aber unter teilweiser Zersetzung der Saure und Entwicklung von schwefliger Säure Salpetersäure greift dagegen infolge ihrer stark oxydierenden Wirkung das Kupfer sehr stark an unter Entwicklung von Stickoxyden, jedoch wird in einer Salpetersaure von der D 1,54 das Kupfer passiv. Organische Sauren greifen das Kupfer an, wenn gleichzeitig Sauerstoff Zutritt hat, so lost z B Essigsaure bei Luftzutritt kraftig Dies Verhalten des Kupfers ist wichtig, weil sich bei der Einwirkung organischer Sauren z B in Speisen, die in kupfernen Gefaßen aufbewahrt werden, giftige Kupfersalze bilden konnen — Chlorsaure greift Kupfer an

Kalilauge und Natronlauge wirken auf Kupfer nur beim Erhitzen und auch dann nur in sehr geringem Maße ein, dagegen lost Ammoniumhydroxyd das Metall bei Luftzutritt zu einer blauen Flussigkeit, dem Kupferoxyd-Ammoniak

Schwefelwasserstoff schwarzt das Kupfer oberflachlich unter Bildung einer Schicht von Kupfersulfur, ebenso bildet Schwefeldampf mit Kupfer Kupfersulfur

Fur verschiedene Metallverbindungen, insbesondere Verbindungen des Kupfers selbst mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen und Antimon zeigt das Kupfer ein großes Losungsvermogen

Materialprufung Zur Prufung des Kupfers dienen die verschiedensten physikalischen und technologischen Untersuchungsmethoden, insbesondere der Zerreißversuch, die Biegeprobe, Hammerproben usw. (vgl Eisen und Stahl, Materialprufung). Durch diese Prufungen laßt sich die Reinheit des Kupfers bis zu einem gewissen Maße wohl feststellen, fur genauere Untersuchungen auf Verunreinigungen muß aber selbstverstandlich die chemische Analyse benutzt werden Der Gehalt an Kupferoxydul, also an Sauerstoff sowie auch der an Schwefel (Kupfersulfür) und an Selen und Tellur kann durch mikroskopische Untersuchung festgestellt werden nach den Arbeiten von Heyn und Bauer[1] [26]). Allerdings kann eine genaue quantitative Feststellung des Gehaltes an diesen Beimengungen durch Abschatzung oder Ausmessen des Flächeninhaltes der Gefugebestandteile im mikrographischen Bilde nur erfolgen, wenn das Material im gegossenen Zustande vorliegt, also keine Reckung erfahren hat. Auch konnen unter dem Mikroskop die Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur nicht sicher durch ihr Aussehen unterschieden werden, zur genauen Charakteristik der vorhandenen Einschlusse ist eine besondere Untersuchung notwendig, wegen der Einzelheiten s die Literatur[26]).

Kupferhaltige Materialien geben, mit Salzsäure angefeuchtet, der nicht leuchtenden Bunsenflamme eine smaragdgrune Farbung

Fur die genaue analytische quantitative Bestimmung des Kupfers kommt vor allem die Elektrolyse in Betracht

Haltbarkeit Wie sich aus dem über das chemische Verhalten ausgefuhrten ergibt, ist das Kupfer ein sehr haltbares Metall, da es sich in seinem Verhalten schon den Edelmetallen nahert Allerdings wird es immerhin von Feuchtigkeit, ebenso von schwachen Sauren bei Gegenwart von Sauerstoff in einem Maße angegriffen, daß dieser Umstand manchmal berucksichtigt werden muß, so vor allem bei der Verwendung des Kupfers im Haushalt fur Geschirre. Speisen durfen, wenn die Moglichkeit eines Gehaltes oder einer Bildung von Säuren vorliegt, nicht in Kupfergefaßen aufbewahrt werden, weniger wegen des Angriffes des Kupfers an sich als deswegen, weil durch die Einwirkung der Saure sich giftige Salze bilden. Technisch wichtig ist die Empfindlichkeit des Kupfers gegen Überhitzung, der Abfall seiner Festigkeitseigenschaften schon bei nicht sehr hohen Temperaturen und seine Empfindlichkeit in der Gluhhitze gegen Wasserstoff und wasserstoffhaltige Gase Mit Quecksilber amalgamiert sich Kupfer sehr schnell und wird hierbei bruchig Es ist also auch vor Beruhrung mit diesem zu huten

Bearbeitbarkeit: Kupfer ist kein zu Gußzwecken geeignetes Metall Es füllt die Gußformen schlecht aus, gibt daher keine scharfen Gusse, es steigt in den Formen, auch wenn diese angewarmt waren, und vor allem werden die Gusse infolge der beim Erstarren erfolgenden Abgabe der im flussigen Zustande gelosten Gase poros, das Kupfer spratzt beim Erstarren Dichte und einwandfreie Gusse konnen daher nur erzielt werden, wenn dem Metall beim Einschmelzen Zusatze gegeben werden, die die Gasaufnahme verhindern, d h. zu Gußzwecken muß das Kupfer — wenn auch gegebenenfalls nur in ganz schwachem Maße — legiert werden[27]). Als solche Zusatze, die im fertigen Guß nur noch in Spuren vorhanden zu sein brauchen, da ihr Zweck ja auf ihrer chemischen Wirksamkeit beruht, kommen in Betracht: Phosphor (in der Form von Phosphor-Kupfer), ferner Mangan, Silizium, Magnesium[28]) — ebenfalls meist nicht rein angewandt, sondern in der Form von Kupfer-

legierungen. Borverbindungen wirken in der gleichen Richtung, ebenso wird dem Titan, dem Arsen und dem Nickel ein günstiger Einfluß auf die Gießfähigkeit zugeschrieben, Arsen soll insbesondere die Bildung von Kupferoxydul, also die Aufnahme von Sauerstoff herabsetzen. Wie Magnesium sind auch andere Leichtmetalle wie Kalzium, Natrium als entgasende Zusätze vorgeschlagen worden, ohne daß sie aber den anderen oben genannten Stoffen gegenüber eine besondere Bedeutung zu gewinnen vermochten (ihrem höheren Preise steht kein besonderer Vorteil gegenüber).

Die Schwindung des Kupfers beim Erstarren beträgt nach Wust 1,4[29]), nach Ledebur 1,25%.

Kupferformguß wird nach dem oben Gesagten in der Technik nur äußerst selten verwandt; statt Kupfer werden meist seine Legierungen, insbesondere Bronze, gebraucht.

Mehrfaches Umschmelzen macht das Kupfer dickflüssig und im festen Zustande brüchig, hierzu soll nach Feststellungen von Clements[30]) besonders die Aufnahme von Schwefel (wohl aus den Brennstoffen) beitragen.

Durch Schmieden, Walzen, Prägen, Ziehen und derartige Reckbehandlungen läßt sich das Kupfer infolge seiner großen Weichheit und Zähigkeit außerordentlich gut verarbeiten, insbesondere macht die Herstellung auch feinster Drähte keine Schwierigkeiten. Die Reckbarkeit ist günstig sowohl im kalten wie im warmen Zustande, in Hellrotglut läßt sich Kupfer auch auf der hydraulischen Strangpresse verarbeiten. Für das starke, grobe Herunterwalzen der Blöcke wird meist die Warmwalzung genommen, das Kaltwalzen mit nachfolgender Erhitzung (Anlassen) gibt besonders gute Festigkeitseigenschaften. Folien lassen sich aus Kupfer bis herunter zu einer Stärke von 0,0025 mm herstellen.

Für die Kaltreckbarkeit (durch Walzen) ist besonders die Freiheit von Verunreinigungen wichtig[17–20, 31–34]), am besten läßt sich daher Elektrolytkupfer verwalzen, ein gutes Raffinadkupfer mit einem Reingehalt von 99% und mehr hat aber auch noch eine recht gute Kaltreckbarkeit. Sehr schädlich wirkt das Vorhandensein von Sauerstoff (in der Form von Kupferoxydul), er gibt dem Metall eine starke Neigung zum Reißen bei der Reckverarbeitung. Ist neben dem Sauerstoff auch Arsen vorhanden, so wird die Empfindlichkeit des Kupfers bei der Verarbeitung herabgesetzt, das Arsen übt daher auch in dieser Beziehung einen günstigen Einfluß aus. Antimon wirkt ähnlich, übt aber, wie oben mitgeteilt, leicht einen ungünstigen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften des Metalles aus. Außerdem will Levis[33]) schon ein Reißen der Ränder beim Walzen bei einem Gehalt von 0,1% Antimon festgestellt haben.

Arsen bis zu einem Gehalt von 0,8%, Antimon und Silizium bis zu 0,5% setzen die Reckbarkeit kaum herab und gestatten auch immer noch das Ziehen zu Draht[32]). Ebenso sind Gehalte an Zinn und Zink in dieser Beziehung nicht von Nachteil, was sich auch daraus ergibt, daß Bronzen mit geringem Zinngehalt und Messing sehr gut verarbeitbar sind.

Wenn beim Desoxydieren des Kupfers mit Phosphorkupfer größere Mengen von Phosphor im Metall verbleiben, statt restlos ihrem Zweck gemäß unter desoxydierender Wirkung in die Schlacke zu gehen, so wird das Kupfer brüchig.

Der Einfluß eines Bleigehaltes auf die Bearbeitbarkeit durch Recken hängt ab von der Höhe des gleichzeitig vorhandenen Sauerstoffgehaltes, das Blei macht sich um so weniger bemerkbar, je höher der Sauerstoffgehalt ist. So ist sauerstofffreies Kupfer mit 0,05% Blei schon rotbrüchig, während bei einem gleichzeitigen Sauerstoffgehalt das Metall bis zu 0,2% Blei enthalten kann und doch noch gut kalt und warm reckbar ist.

Sehr schädlich auf die Verarbeitbarkeit wirkt Wismut, schon 0,02% sollen das Kupfer rotbrüchig machen[32]). Baucke fand, daß Kupfer mit 0,025% Wismut bei Rotglut spröde, mit 0,05% schon rotbrüchig und mit 0,1% völlig brüchig war. Beim Drahtziehen sollen sich schon Mengen von 0,005% Wismut ungünstig bemerkbar machen. Ein gleichzeitiger Gehalt von Arsen oder Antimon wirkt dem schädlichen Einfluß des Wismuts entgegen, ebenso soll bei Anwesenheit von Sauerstoff die schädliche Wirkung des Wismuts zurücktreten[32]).

Das Glühen des kalt gereckten (gewalzten) Kupfers geschieht betriebsmäßig bei etwa 650°, über die Wirkungsweise der verschiedenen Glühtemperaturen auf die Eigenschaften s. unter „Mechanische Eigenschaften“. Überhitzen, das heißt Glühen bei Temperaturen oberhalb 800° bringt eine starke Vergröberung des Kornes hervor, die das Metall spröde macht. Im Gegensatz zum weichen Eisen und Stahl läßt sich bei Kupfer die Wirkung einer solchen Überhitzung nicht allein durch eine Wärmebehandlung beheben, da Kupfer keine Umwandlungen durchmacht, wie Eisen; nur durch mechanische Bearbeitung (Schmieden usw.) kann grobkörnig gewordenes Kupfer wieder in den gesunden feinkörnigen

Zustand übergeführt werden[34] [35] [7] [12]. Wird Kupfer noch höher, bis nahe an seinen Schmp. heran erhitzt, so dringt Sauerstoff in das Metall ein, das so entstehende „verbrannte" Kupfer ist für die technische Verwendung unrettbar verloren, nur durch reduzierendes Umschmelzen kann es wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

In der Praxis wird das Kupfer nach dem Glühen häufig in Wasser abgeschreckt, es ist die Ansicht verbreitet, daß es hierdurch besonders weich und zähe werden soll, nach den Versuchen von Weidig[7] ist dies nicht der Fall, das Abschrecken hat nur einen günstigen Einfluß insofern, als dadurch der beim Glühen gebildete „Glühspan" abgesprengt wird.

Die Verarbeitung des Kupfers mit schneidenden Werkzeugen ist sehr leicht, insbesondere läßt es sich wegen seiner Weichheit gut mit dem Stichel von Hand bearbeiten (Kupferstiche)

Kupfer läßt sich mit Weichloten wie mit Hartloten leicht *loten.* Seine *Schweißbarkeit* ist dagegen weniger gut, jedoch lassen sich Schweißungen bei Anwendung geeigneter Schweißmittel wie Borax, Phosphorsalz u dgl wohl ausführen Verunreinigungen durch Phosphor, Zinn oder Arsen bis zu je 0,2% setzen die Schweißbarkeit nicht weiter herab, ebenso wirkt Kupferoxydul bis zu 1% nicht nachteilig, dagegen soll bereits 0,1% Antimon einen schädlichen Einfluß ausüben

Verwendbarkeit Nächst dem Eisen ist das Kupfer das in der Technik wichtigste und am meisten verwandte Metall Sein Hauptverwendungsgebiet ist die Elektrotechnik, etwa 40% allen Kupfers werden in diesem Zweige der Technik verbraucht, es dient hier zu Leitungen aller Art (Freileitungen, Kabel), zu Wickelungen, Schaltanlagen usw Seine besondere Eignung für diese Zwecke beruht in erster Linie auf seiner guten Leitfähigkeit, daneben aber auch auf seiner hohen Widerstandsfähigkeit gegen chemische (Witterungs-)Einflüsse, seinen guten mechanischen Eigenschaften (Festigkeit und Zähigkeit), seiner leichten Verarbeitbarkeit und der guten Lotbarkeit, die die Herstellung von Verbindungen auch der dünnsten Drähte ohne Schwierigkeit ermöglicht.

Seine stark elektronegative Eigenschaft in elektrochemischer Hinsicht haben es des weiteren zum wichtigsten Metall in der Galvanotechnik gemacht. Es läßt sich sehr leicht rein niederschlagen und gibt gleichmäßige, feste Überzüge, was sowohl für die Galvanoplastik wie für die Galvanostegie wichtig ist[36]

In der chemischen Industrie findet das Kupfer Verwendung für Autoklaven, es ist ferner wichtig im Gärungs- und Molkereigewerbe, wo es zur Herstellung von Kesseln und anderen Gefäßen sowie von Rohrleitungen dient Der Grund für seine Verwendung hier ist sein Widerstand gegen chemische Einflüsse, außerdem erleichtert seine leichte Ziehbarkeit die Herstellung der Gefäße Infolge seiner guten Leitfähigkeit für Wärme wird es auch zu Kühlern verwendet. Im chemischen Laboratorium werden vielfach Apparate und Gerätschaften aus Kupfer hergestellt. Für chemische Reaktionen wird die leichte Oxydationsfähigkeit im erhitzten Zustande zunutze gemacht, ferner wird schweflige Säure durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer hergestellt (nur für Versuche im Laboratorium, in der Großindustrie würden die Kosten zu hoch sein).

Im Maschinenbau findet Kupfer — abgesehen von seinem Gebrauch für elektrotechnische Zwecke — Verwendung für Rohrleitungen, die starken Korrosionswirkungen ausgesetzt sind, z. B Kondensatorrohre, ferner zu Kühlern für kleine Motoren, wobei allerdings erwähnt werden muß, daß für diese Zwecke auch geeignete Legierungen des Kupfers gebraucht und sogar teilweise vorgezogen werden (vgl Bronze und Messing, Legierungen I, II) Wichtig ist die Verwendung des Kupfers zu Feuerbüchsen, insbesondere für Lokomotiven Seine niedrige Streckgrenze und gute Leitfähigkeit für Wärme verhindern wie bei keinem anderen Metall die Entstehung von Spannungen, die sonst infolge der abwechselnden Erhitzungen und Abkühlungen, also der dauernden Temperaturschwankungen unvermeidlich wären

Im Schiffbau hat Kupfer eine besondere Bedeutung erlangt als Material zum Schiffsbeschlag in der Form von Blechen, diese Anwendung beruht wieder auf der guten Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende Einflüsse, also hier gegen das Seewasser. Die Verwendung von Kupferblechen als Material zur Dachbedeckung ist dagegen mehr auf ästhetische Gründe zurückzuführen, die mit Kupfer abgedeckten Dächer wirken sowohl durch die metallische Farbe des Kupfers wie auch nach längerer Zeit durch die auf ihnen unter dem Einfluß der Atmosphäre sich bildende Patina

In der Waffen- und Munitionsindustrie ist das Kupfer ein sehr vielfach zur Verwendung kommendes Material. Seine Zähigkeit, Weichheit und Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen ließen es an die Stelle des Bleis als Führungsbandmaterial für Artilleriegeschosse treten, als das Blei bei Einführung des rauch-

schwachen Pulvers mit seinen hohen Verbrennungstemperaturen nicht mehr genügte. Die chemische Widerstandsfähigkeit gegen die in Sprengstoffen enthaltenen Chemikalien ließen es das einzige brauchbare Metall werden für gewisse Zündhütchen, Sprengkapseln u. dgl., wobei seine leichte Ziehbarkeit wieder von großer Bedeutung ist.

Im graphischen Gewerbe ist Kupfer wichtig als das Material für die Kupferstichplatten, seine leichte Bearbeitbarkeit mit dem Stichel und der gute Widerstand gegen korrodierende Einflüsse sind hier wichtig. Ferner werden in der Druckerei die Schriftsätze, die in Bleilegierungen hergestellt werden, auf galvanischem Wege verkupfert und so dauerhaftere Druckplatten hergestellt.

Die Verwendung des Kupfers zu hauswirtschaftlichen Geräten hat in der Neuzeit sehr abgenommen, dagegen hat es eine größere Bedeutung in der kunstgewerblichen Technik behalten, seine schöne Farbe, der gute Widerstand gegen korrodierende Einflüsse und seine leichte Verarbeitbarkeit durch Pressen, Prägen und Ziehen sind hier von Bedeutung. Für Standbilder ist Kupfer in wenigen Fällen als Material verwandt worden (Viktoria auf dem Brandenburger Tore in Berlin), seine schwere Gießbarkeit läßt es hier ganz gegen die Bronze zurücktreten. Dagegen werden kunstgewerbliche Gegenstände, die durch Schmieden und andere Reckvorgänge hergestellt werden, sehr vielfach in Kupfer ausgeführt.

Kolloidales Kupfer wird verwendet zum Rotfärben von Porzellanglasuren.

Die galvanische Verkupferung von anderen Metallen wird sehr vielfach angewandt[36]). Kupferüberzüge auf Eisen wirken allerdings im Gegensatz zur Verzinkung lediglich durch das Bedecken des Eisens, eine chemische Schutzwirkung findet nicht statt, da das Kupfer galvanisch edler ist, als das Eisen. Sehr vielfach wird auch Eisen mit Kupfer überzogen durch Plattieren, wobei eine Eisenplatine beiderseitig oder einseitig mit einem Kupferblech belegt wird, worauf das Ganze auf Walztemperatur gebracht und ausgewalzt wird; die so hergestellten kupferplattierten Bleche lassen sich dann zu Hohlgefäßen u. dgl. ziehen wie ein einheitliches Blech, wobei der Kupferüberzug die Ziehbarkeit infolge seiner in gewisser Weise „schmierenden" Wirkung noch verbessert. Aus diesem Material hergestellte Gefäße sind billiger, als solche aus reinem Kupfer, ferner haben sie durch die Verwendung des Eisens als Grundmetall eine höhere Festigkeit, dabei wirkt ihre Oberfläche wie die eines Gefäßes aus reinem Kupfer. Aus derartigem plattiertem Blech wurden besonders im Kriege 1914—18 vielfach Gegenstände hergestellt, die sonst aus reinem Kupfer oder Messing gefertigt wurden, z. B. Patronenhülsen.

In fein pulverisierter Form wird Kupfer gebraucht als Bronzefarbe. Kupferbronzepulver findet abgesehen vom Bronzieren nichtmetallischer Gegenstände auch Verwendung zum Leitendmachen nichtmetallischer Stoffe als Vorbereitung für das Galvanisieren.

Ersatzstoffe. Der Ersatz des Kupfers durch andere Metalle wurde im Kriege 1914—1918 sehr wichtig. In der Elektrotechnik wurde statt Kupfer je nach den besonderen Verhältnissen Aluminium, Zink, Eisen sowie vereinzelt auch Magnesium genommen. Alle diese Metalle leiten die Elektrizität bedeutend schlechter als Kupfer. Bei Aluminium, dem besten Leiter der genannten Ersatzmetalle, findet allerdings ein gewisser Ausgleich statt durch das viel geringere spez. Gewicht, das es häufig ermöglicht, Leitungen mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminium herzustellen, wie in Kupfer bei gleicher absoluter Leitfähigkeit. Die während des Krieges in Deutschland sehr umfangreich gewordene Herstellung von Aluminium läßt manche Kreise damit rechnen, daß auch im Frieden Kupfer in der Elektrotechnik in großem Maße durch Aluminium ersetzt wird.

Für viele Zwecke im Maschinenbau wurde statt Kupfer weiches Eisen genommen, insbesondere auch für Lokomotivfeuerbüchsen, ebenso für Geschoßführungsbänder, die auch aus Zink bzw. Zinklegierungen hergestellt wurden, hier wird aber in Zukunft mit einer Rückkehr zum Kupfer zu rechnen sein. Dagegen macht im Gärungsgewerbe und in der Molkerei das Aluminium dem Kupfer wohl auch in Zukunft noch einen starken Wettbewerb.

Der Verwendung von kupferplattierten Blechen an Stelle reiner Kupferbleche wurde oben schon gedacht. Für manche Zwecke wird auch das in Amerika schon länger, in Deutschland erst im Kriege angewandte Verfahren des Umgießens von Eisen mit Kupfer mit anschließendem Auswalzen, das sog. Compoundverfahren, als Ersatz für reines Kupfer Bedeutung behalten. Nach diesem Verfahren lassen sich beispielsweise Drähte herstellen mit einer Eisenseele in einem Kupfermantel.

Zur Dachbedeckung wird vielfach statt Kupfer Blei oder Zink genommen, wobei aber wegen des Fehlens des ästhetischen Momentes bei Verwendung dieser Metalle schon eigentlich nicht mehr von einem

Ersatz, sondern von einem ganz besonderen Verfahren gesprochen werden muß.

Kupferabfälle werden entweder zur Herstellung neuen Kupfers wieder eingeschmolzen oder sie finden Verwendung zum Erschmelzen von Kupferlegierungen (Bronze, Messing).

Im *Handel* sind verschiedene Kupfersorten zu unterscheiden, und zwar nach dem Reingehalt, der seinerseits abhängt von der Herstellungsweise. Das reinste Kupfer mit einem Metallreingehalt von 99,8% und mehr ist das Elektrolytkupfer, das in Form der als Kathoden gewonnenen Platten in den Handel kommt. Für die technische Verwendung muß es, wenn es Formprozessen unterworfen werden soll, umgeschmolzen werden. Elektrolytkupfer ist vor allem wichtig für die Verwendung in der Elektrotechnik, da es infolge seiner Reinheit die beste Leitfähigkeit besitzt. Raffinadkupfer ist das im Raffinierofen aus Werkkupfer oder aus Altkupfer und Kupferlegierungsabfällen gewonnene Metall, es hat einen Reingehalt bis zu 99,7% und enthält meist Blei, Arsen, Eisen, Sauerstoff, ferner Spuren von Antimon, Schwefel, Wismut. Wird der Gehalt an diesen letzteren Beimengungen größer, so ist das Material für viele Zwecke unbrauchbar (s. unter mechanischen Eigenschaften und Verarbeitung).

Als Vorprodukte bzw. Zwischenprodukte bei der Gewinnung des Kupfers sind zu nennen das Werkkupfer, ein stark durch Fremdmetalle und Metalloide, insbesondere Schwefel verunreinigtes Metall und das Zementkupfer, das durch die Fällung aus Kupfersulfatlösung mittels Eisen erhalten wird.

Handelsformen des Kupfers sind die aus der Elektrolyse kommenden Kathodenplatten, ferner Blöcke, Bleche, Stangen, Röhre, Draht, in geringerem Maße auch gekörntes oder gepulvertes Metall.

Volkswirtschaftliches. Kupfer kommt in geringeren Mengen gediegen (in Amerika), sonst hauptsächlich in Form sulfidischer oder auch oxydischer Erze vor. Die Kupfererze sind meist mit anderen Erzen ziemlich stark durchsetzt. Die größten Kupfererzlager finden sich in Amerika, und zwar in den Vereinigten Staaten und in Kanada. Ferner haben Südamerika, Mexiko, Australien, Japan, das Kapland und Algier wichtige Kupferlager. In Europa haben Kupfererze besonders Spanien, Rußland, Skandinavien, Serbien, die Türkei, Italien. Deutschlands Kupfererzreichtum ist sehr gering, von Bedeutung sind nur die Mansfelder Erze.

Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen geschieht auf dem Wege verhältnismäßig komplizierter Hüttenprozesse, die ein stark verunreinigtes Metall ergeben, das dann meist der Elektrolyse unterworfen wird. Neben dieser Hauptart der Gewinnung gibt es noch eine Reihe anderer Prozesse, die den verschiedenen Arten des Vorkommens des Kupfers angepaßt sind. Im Kriege hat für Deutschland die Gewinnung des Kupfers aus Altkupfer und Kupferlegierungen durch Raffinieren ohne oder mit anschließender Elektrolyse besondere Bedeutung gehabt.

Über die Erzeugung und den Verbrauch von Kupfer in den einzelnen Ländern gibt die nachstehende Tabelle Auskunft. Danach ist die Produktion an Kupfer in Deutschland recht gering, jedoch führte Deutschland sehr große Mengen von Kupfer — vor allem aus Amerika — ein, so daß vor dem Kriege bei uns jährlich etwa 260000 Tonnen verarbeitet wurden, von denen ein großer Teil in der Form von Fertigprodukten, besonders der elektrotechnischen Industrie, wieder ausgeführt wurde.

Hüttenproduktion von Rohkupfer in Tonnen.

	1910	1911	1912	1913	1914
Vereinigte Staaten	527 700	518 700	592 900	589 100	555 000
Japan	50 100	55 000	67 000	77 200	72 200
Mexiko und Südamerika	82 900	86 500	100 000	90 000	68 000
Großbritannien	71 000	67 700	63 100	52 100	51 600
Deutschland	38 000	37 900	38 900	41 100	?
Australien	37 900	40 000	44 900	41 800	34 000
Rußland	22 600	25 600	33 500	34 300	31 900
Kanada	12 600	9 700	15 500	13 800	12 400
Spanien	17 400	18 300	23 300	23 600	14 900

Verbrauch von Rohkupfer in Tonnen.

	1910	1911	1912	1913	1914
Vereinigte Staaten	339 900	321 900	371 800	348 100	298 800
Deutschland	212 500	222 500	231 700	259 300	?
Großbritannien	146 000	159 100	144 700	140 300	177 700
Frankreich	85 700	95 700	98 500	103 600	81 600
Rußland	28 600	32 800	40 000	40 200	41 000
Österreich-Ungarn	33 500	38 500	48 200	39 200	?
Japan	14 400	20 100	28 000	34 200	22 000
Italien	22 500	29 400	34 200	31 200	23 800
Belgien	13 000	13 500	15 000	15 000	?

Der Preis des Kupfers war im Frieden bereits häufig starken Schwankungen unterworfen, der Preis für 1000 kg war

1910 1227,6 M,
1911 1193,7 M.,
1912 1409,5 M

Im Kriege stieg er infolge des starken Mangels naturgemäß in Deutschland ganz außerordentlich, es fand eine Preisfestsetzung durch Gesetz statt. Ab 1. September 1919 wurde der Preis auf 9000 M für 1000 kg festgesetzt.

Als die bedeutsamen Eigenschaften des Kupfers, auf denen seine vielseitige Verwendungsfähigkeit beruht, sind nach den obigen Ausführungen zu nennen: die gute Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, seine hohe Zähigkeit und leichte Verarbeitbarkeit durch Reckprozesse, sein guter Widerstand gegen die Mehrzahl der korrodierenden Einflüsse und sein elektronegatives Verhalten in elektrolytischer Beziehung. Dazu kommt die angenehme Farbe und die Fähigkeit, unter dem Einfluß der Atmosphäre Patina zu bilden.

Nachteile sind in erster Linie die schwierige Gießfähigkeit und die Angreifbarkeit durch schwache Säuren, wenn gleichzeitig Sauerstoff zugegen ist. Für manche Zwecke konnte auch sein verhältnismäßig hoher Preis sehr ins Gewicht fallen.

Literatur:

Allgemeines
Hofmann, Metallurgy of copper.
W. Borchers, Kupfer, Halle 1915.
Besondere Hinweise:
1. Heyn, Mitt. Mat. Prüf. **1900**, 315; **1904**, 137; Z. anorg. Ch. **39**, 1 (1914).
2. Kahlbaum und Sturm, Z. anorg. Ch. **46**, 217 (1905).
3. Gewecke, Dissertation, Darmstadt 1911.
4. Schwirkus und Liechtenstein, Ztschr. für Instrumentenkunde **1889**, 316 Z. angew. Ch. **1889**, 589
5. Webster, Internationaler Verband für die Materialprüfungen der Technik, VI Kongreß, New York.
6. Pye, Institute of Metals, 1912 Internationale Ztschr. f. Metallographie **1912**, 110.
7. Weidig, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes **1911**, 455. Stahl und Eisen **1912**, 64
8. Kudriumow, Monographie der Kupfer-Zink-Legierungen, Petersburg 1904
9. Grard, Revue de Metallurgie **1909**, 1109 Metallurgie **1910**, 651
10. Martens-Heyn, Materialienkunde IIa, 311.
11. Oberhoffer, Metall und Erz **1918**, 47.
12. Baucke, Internationale Zeitschrift für Metallographie **1913**, 155.
13. Rudeloff, Mitt. aus den technischen Versuchsanstalten **1898**, 171 Internat. Verband für die Materialprüfungen der Technik, V. Kongreß, Kopenhagen Stribeck, Ztschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **1903**, 559
14. Le Chatelier, Baumaterialienkunde **1901**, 157.
15. Kurth, Dissertation, Berlin 1908
16. Baucke, Intern Ztschr für Metallographie **1912**, 195 Internat. Verband für die Materialprüfungen der Technik, VI Kongreß, New York.
17. Stahl, Metallurgie **1909**, 611
18. Greaves, Institute of Metals 1912. Internat Ztschr. für Metallographie **1912**, 275
19. Johnson, Institute of Metals **1912**, 192.
20. Stahl, Metall und Erz **1918**, 395
21. Munker, Metallurgie **1912**, 185.
22. Priwoznik, Dingl Journ **221**, 38 (1876).
23. Dellinger, Zentrbl **1910 II**, 1364
24. Northrup, Journ. of the Franklin Institute **177**, 1 (1914). Ferrum **1915/16**, 60.
25. Guertler, Z. anorg. Ch. **51**, 397.
26. Heyn und Bauer, Metallurgie **1906**, 73.
27. Portevin, Revue de Metallurgie **1912**, 944. Metall und Erz **1913**, 887.
28. Huser, Gießereizeitung **1913**, 239. Metall und Erz **1913**, 479
29. Wust, Metallurgie **1909**, 1769.
30. Clements, Metal Industry **1914**, 374. Ferrum **1915/16**, 110.
31. Stahl, Metallurgie **1912**, 418.
32. Hampe, Ztschr für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen **1873**, 218, **1874**, 93, **1876**, 6. Chem Ztg. **1892**, 728.
33. Levis, Engineering **1903**, 753. Metallurgical and Chemical Engineering **1912**, 540.
34. Muller, Metall und Erz **1913**, 219.

35. Heyn, Ztschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **1902**, 1115
36. Langbein, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge (Leipzig 1906) Krause, Galvanotechnik (Hannover 1913). Pfannhauser, Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolierung (Wien). Derselbe, Herstellung von Metallgegenständen auf elektrischem Wege, die Elektrogravure und die Galvanoplastik (Halle 1903)

E. H Schulz

Kupferalaun s. Kupferazetat 2
Kupferarsenitazetat s Farbstoffe I, 51

Kupferazetat, essigsaures Kupfer, Grünspan, kristallisierter, destillierter Grünspan, lat. cuprum aceticum, frz acétate de cuivre, verdet, cristaux de Venus, engl. acetate of copper, verdigris (subacetate of copper)

1. Neutraler Grünspan Chem Zus $Cu(C_2H_3O_2)_2.H_2O$ Mol-Gew 199,6 CuO 39,87%, $C_4H_6O_3$ 51,11%, H_2O 9,02% Grünes Pulver oder dunkelblaugrüne, durchscheinende Kristalle, die an der Luft allmählich oberflächlich verwittern Spez Gew 1,914 Die Kristalle schmelzen beim Erhitzen, über 100° destilliert eine saure Flüssigkeit ab, die neben Wasser Essigsäure und eine Spur Azeton enthält Bei 230° findet Zersetzung statt, es entweichen Kohlensäure und Kohlenoxyd und es sublimiert Kupferazetat unter Zurücklassung eines rötlich braunen Rückstandes. An der Luft erhitzt, färbt Grünspan die Flamme durch Destillationsprodukte grün Beim Entwässern über konz Schwefelsäure werden die Kristalle weiß, werden aber durch Liegen an feuchter Luft wieder blau. 1 T. löst sich in 13,47 T kalten und in 5 T siedenden Wassers, löslich in 14 T siedenden Alkohols

Die wässrige Lösung von Kupferazetat zersetzt sich allmählich, besonders beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxyd und freier Essigsäure Die wässrige Lösung von Kupferazetat nimmt merkliche Mengen Bleisulfat auf. Mit Ammoniak bildet Kupferazetat Doppelverbindungen. Grünspan ist giftig

Verwendung: Zum Verkupfern von Gegenständen. Ein alkalisches Kupferbad besteht nach Langbein z B aus

200 g neutr. Kupferazetat in 5 l Wasser,
250 g krist. Natriumkarbonat,
200 g Natriumbisulfit,
225 g Kaliumzyanid (reinst) in 3 l Wasser und Auffüllen des Ganzen auf 10 l.

Die Lösung muß, ev durch weiteren Zusatz von Kaliumzyanid, farblos bis weingelb sein. Stromdichte. 0,5 A. auf 1 qm bei 3—3,5 V.

Preise Kupferazetat,

(Grünspan.) krist.. .	% kg M.	220,00
raffin. Pulver. .	„ „ „	170,00
„ feinstes Pulver	„ „ „	210,00
„ in Kugeln .	„ „ „	120,00
Kupferammoniumazetat . .	„ „ „	9,00

Bezugsquellen Chemische Fabrik auf Aktien (vorm E. Schering), Berlin N, Müllerstraße 170/171, Fabrik chemischer Produkte in Rheingönnheim, GmbH., Rheingönnheim (Pfalz); Verein f. chem Industrie, Frankfurt a M.

2. Basischer Grünspan, blauer Grünspan, Chem Zus.· $Cu(C_2H_3O_2)_2$ $Cu(OH)_2.5H_2O$, bildet eine blaugrüne, zarte, lockere, seidenglänzende Kristallmasse oder ein schön hellblaues Pulver oder eine grünlichblaue glanzlose Masse Basischer Grünspan verliert beim Erhitzen auf 60° etwa 1/3 seines Kristallwassergehaltes und verwandelt sich in ein schön grünes Gemenge von Kupferazetat $Cu(C_2H_3O_2)_2$ H_2O und 2CuO Cu $(C_2H_3O_2)_2$ 1½ H_2O Mit Wasser ist basischer Grünspan zersetzlich Bei wiederholtem Auslaugen mit Wasser hinterbleibt 2CuO $Cu(C_2H_3O_2)_2$, mit viel Wasser zerfällt es in Kupferazetat und 2CuO $Cu(C_2H_3O_2)_2$ Löslich in Ammoniak, verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure.

Verwendungen. Zur Herstellung von Schweinfurter Grün, von Kupferalaun (Lapis divinus, Lapis ophtalmicus St Ives) durch Zusammenschmelzen von blauem Grünspan mit gleichen Teilen Kaliumnitrat und Kaliumaluminiumsulfat (Kalialaun) unter Zusatz von Kampfer (Muspratts Handb. d. techn Chem , 4 Aufl 2 (1891), 1918); zur Bereitung von Glühwachs für die Feuervergoldung (gelbes Wachs und fein gepulverter Grünspan mit etwas Bolus, gebranntem Alaun oder Borax), in der Pharmazie, als Öl- und Wasserfarbe (s. Farbstoffe I, 52).

Preise Basischer Grünspan

raffin Pulver .	% kg M.	165,00
feinstes Pulver	„ „ „	220,00
in Kugeln	„ „ „	120,00

Bezugsquellen· Wie neutraler Grünspan.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **5**, 1.

Ed. Schenk.

Kupferbad s. Kupferazetat.
Kupferblau s Farbstoffe I, 54.

Kupferchlorid, Kuprichlorid, salzs. Kupfer; lat. cuprum bichloratum; frz.: chlorure de cuivre; engl. chloride of copper. Chem. Zus.: $CuCl_2.2H_2O$. Mol-Gew. 170,5. Cu:

37,30 %, Cl_2 41,64 %, H_2O 21,06 %, $CuCl_2$· Mol.-Gew. 134,5 Cu 47,28 %, Cl_2 52,72 %. Das kristallisierte Salz bildet hellblaugrune, glanzend durchsichtige Kristalle vom spez. Gew. 2,47, die in feuchter Luft zerfließen. An trockener Luft, bes. uber wasserentziehenden Mitteln verwittert es. Beim Erwarmen schmilzt es etwas uber 100° und geht in das wasserfreie braune Salz, $CuCl_2$, uber. Bildungswarme Cu + Cl_2 = $CuCl_2$ (fest) + 51,4 kcal, gelost. + 62,5 kcal. Es wirkt brechenerregend und ist giftig. In Wasser und Alkohol leicht loslich. Kupferchlorid ist in wenig Wasser mit dunkelbrauner bis smaragdgrüner Farbe loslich, die verdunnte Losung ist blaßblau. Verdunnte Losungen werden beim Kochen grun, beim Abkuhlen blau. Die konz. Losung wird durch Zusatz von Kochsalz, Salmiak, konz. Salzsaure gelb.

Volumgewicht der Losungen in Wasser bei 17,5° C (Franz):

Vol.-Gew.	Proz. $CuCl_2$	Vol.-Gew.	Proz. $CuCl_2$
1,0182	2	1,2501	22
1,0364	4	1,2779	24
1,0548	6	1,3058	26
1,0734	8	1,3338	28
1,0920	10	1,3618	30
1,1178	12	1,3950	32
1,1436	14	1,4287	34
1,1696	16	1,4615	36
1,1958	18	1,4949	38
1,2223	20	1,5284	40

Unloslich in fl. Ammoniak, sehr leicht loslich in Methylalkohol mit grunlich-gelber Farbe. In wasserfreiem Zustande in absol. Alkohol zu einer tiefbraunen Flüssigkeit loslich. Unlöslich in Glyzerin von gewohnl. Temperatur, leicht loslich in heißem Glyzerin mit hellgrüner Farbe, leicht loslich in Azeton, Pyridin (hellblau).

Die wässrige Losung ist bei 0° stärker dissoziiert als bei 100°. Elektrische Leitfähigkeit bezogen auf Quecksilber von 0° C.

Prozentgeh.	Temp.	Leitfähigkeit
0,0063	18°	$870{,}10^{-11}$
0,088	18°	$983{,}10^{-10}$

Beim Kochen der wässrigen Losung mit met. Kupfer tritt unter Entfärbung der Losung Reduktion zu Kuprochlorid (Cu_2Cl_2) ein. Auf Zusatz von Kaliumjodid fällt unter Ausscheiden von Jod Kuprojodid quantitativ aus, ebenso reduzieren Zinnchlorür, sowie met. Silber und Quecksilber. Die wässrige Losung greift Holz stark an. — Das wasserfreie Kupferchlorid ist ein braungelbes Pulver vom spez. Gew. 3,054 und atzend metallischem Geschmack. Durch Wasserstoff, Leuchtgas oder Kalziumkarbid wird es zu met. Kupfer reduziert. Beim Gluhen an der Luft bildet es schwarzes Kupferoxyd. Mit Arsentrisulfid setzt es sich leicht zu Kupfersulfid und Arsentrichlorid um. Mit den Aminen der Fettreihe bildet Kupferchlorid Doppelverbindungen.

Gewohnl. Verunreinigungen: Kochsalz, Eisen, Mangan, Arsen.

Quantitative Bestimmung: Die salzsaure Losung des Kupferchlorids kann zur Bestimmung des Kupfergehaltes mit eingestellter Zinnchlorurlosung bis zur Entfarbung titriert werden.

Verwendungen: Zur Herstellung von Kupferchlorurlosungen. Nach DRP. 125392 fur salzsaure Kupferchlorurlosung, nach DRP. 139442 fur ammoniakalische Kupferchlorurlosung, nach DRP. 139899 fur Kuprosalzlosung in Alkalichloriden zum Denitrieren von Kunstseide. In der analytischen Chemie zur Bestimmung von Sauerstoff in Gasgemischen, bei der Analyse von Stahl zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen. Zum Nachweis von Gold auf vergoldeten Metallwaren, als sympathetische Tinte, mit salzsaurem Anilin als Waschezeichentinte, zum Reinigen von Metallen und Metallegierungen bes. von Arsen und Antimon. Bei Huttenprozessen wegen seiner losenden Wirkung auf Sulfide (Krohnke-Prozeß). Als Sauerstoffubertrager bei der Herstellung von Anilinfarben, als Kontaktsubstanz bei der Herstellung von Chlor aus Salzsaure beim Deaconprozeß, zum Reinigen von Azetylengas, zum Reinigen von Trinkwasser (1 : 50000 bis 1 : 100000) mit nachfolgender Entkupferung des sterilisierten Wassers durch Kalkmilch (B. Krohnke, J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1898, 513), gelost in Alkohol oder Chloroform zur Bekampfung der Rinderpest, als Desinfektionsmittel bei Cholera in 5 %iger Losung.

Preise: Kupferchlorid

tech. flussig (40° Bé)	% kg M.	65,00
„ „ (50° Bé)	„ „ „	80,00
„ krist. . .	„ „ „	130,00
„ wasserfrei	„ „ „	210,00
doppelt raffin. krist.		
1 kg M. 1,80	„ „ „	170,00
chem. rein, arsenfrei	„ „ „	5,00

Bezugsquellen: Bosnische Elektrizitäts-AG., Wien I/1, Tegetthoffstr. 7; Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N, Mullerstr. 170/171; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze vor Hannover; Konigswarter u. Ebell, Linden vor Han-

nover, E. Merck, Darmstadt, Dr Theodor Schuchardt, Görlitz

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg Chemie 5, 1

Ed. Schenk.

Kupferkalkbrühe s Desinfektionsmittel 54
Kupferlasur s. Steine I, 2, Farbstoffe I, 54

Kupferoxyde, 1 Kupferoxyd, lat cuprum oxydatum, frz oxyde de cuivre, engl oxide of copper Chem Zus CuO Mol.-Gew 79,6 Cu 79,90%, O· 20,10% Schwarze amorphe, zusammengesinterte Masse oder braunschwarzes Pulver, das an der Luft etwas hygroskopisch ist Spez. Gew 6,225 Kupferoxyd leitet den elektr Strom nicht Bildungswarme Cu, O 37,16 kcal Kupferoxyd wird durch Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Methan, Alkalimetalle, Magnesium, Hydrazin zu met Kupfer reduziert Schweflige Saure reduziert es zu Kuprooxyd und Kupfersulfat Organische Stoffe wie Terpentinol reduzieren CuO beim Kochen zu Cu_2O Kupferoxyd wirkt katalytisch beschleunigend bei der Bildung von Magnesiumnitrid. In Wasser unloslich, loslich in verdunnten Sauren, wenn stark gegluht ist es darin schwerloslich Loslich in Ammoniak und Ammoniumkarbonatlosung, in heißer Ammoniumsulfat- oder Ammoniumsulfitlösung, sowie in geschmolzenem Alkali Mogliche Verunreinigungen Cu_2O, SeO_2

Verwendung Kupferoxyd dient zu analytischen Zwecken In der Elementaranalyse zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, in der Gasanalyse zur Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, zur Herstellung salzsaurer oder ammoniakalischer Kupferchlorurlosung, zum Reinigen von Wasserstoff, von Schwefelwasserstoff. Zum Farben von Glasflussen, Glasuren, Emaillen (Blaufarbung, bei Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Eisenfeile, Eisenhammerschlag, Zinnfolie Rotfarbung). Zur Herstellung des Kupronelementes (Platten aus Kupferoxyd hangen zwischen amalgamierten Zinkplatten in Natronlauge) Nach DRP 163125 stellt man Kupferoxydelektroden fur Primar- und Sekundärelemente her, indem man Kupferoxyd mit Kupferchloridlosung zu einem dicken Brei anruhrt, dem man feine Kupferspäne zusetzt. Dann trocknet man ½ Stunde bei 100° C.

Preise. Kupferoxyd

techn. (Kupferasche)	% kg	M. 14,000
„ schwarz	„ „	„ 160,00
„ feinst prapar .	„ „	„ 170,00
„ granuliert fur Batterien	„ „	„ 240,00
gefällt, schwarz, Pulver	„ „	„ 260,00
Drahtform, fur Analysen	1 „	„ 4,94
chem rein, Pulver .	% „	„ 290,00
„ „ granuliert	1 „	„ 4,00

Bezugsquellen Chemische Fabrik Hertigswalde, Dr. Muller u. Dr. Jochheim, Sebnitz (Sa); Chem Werke Schuster u. Wilhelmy AG, Reichenbach (O-L), Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm Roßler, Frankfurt a. M., E. de Haen, chem Fabrik „List", Seelze vor Hannover, Dr Rickmann u Rappe, GmbH, Koln-Kalk, Rinau-Kessel u Co, Koln a Rh, Weichserhof 4

Literatur

Dammer, Handb der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb der anorg Chemie 2, 1

Ed. Schenk.

2. Kupferoxydul, lat. Cuprum oxydulatum, frz Protoxyde de cuivre; engl Suboxide of copper Chem Zus . Cu_2O. Mol.-Gew 143,14, Cu. 88,82%, O: 11,18%. Glanzend hellrotes Pulver vom spez. Gew. 5,375—5,34. In trockenem Zustande ist es an der Luft beständig, in feuchtem Zustande oxydiert es sich besonders bei Gegenwart von Alkali zu braunschwarzem Kuprihydroxyd. Es schmilzt bei Rotglut. Mit Kieselsäure bildet es Kuprosilikat Cu_2SiO_3, es farbt dabei die Glasflusse und das Email karminrot Kupferoxydul wird durch Reduktionsmittel wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Leuchtgas zu met Kupfer reduziert. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Kupferoxyd, Halogene, Ferrisalze, Kaliumpermanganat oxydieren Cu_2O leicht und vollstandig Kupferoxydul ist in Wasser unloslich, es lost sich in Ammoniak zu einer farblosen Flussigkeit, die an der Luft durch Oxydation blau wird, loslich bei Luftzutritt in Seignettesalz. Verdunnte Mineralsauren losen die Hälfte des Kupfers unter gleichzeitiger Abscheidung von met. Kupfer Salzsaure bildet Kupferchlorur, Magnesium- und Eisenchlorur bilden ebenfalls Kupferchlorur neben Magnesiumhydroxyd bzw Ferrohydroxyd.

Verwendung: Kupferoxydul dient zum Rotfärben von Glasuren und Glasflüssen (Aventurin, Kupferrubin, Hämatinon), zur Herstellung von galvanischen Bädern (in Kaliumzyanid gelost zur galv. Verkupferung), als Zusatz zu Schiffsbodenfarben, zum Reinigen von Wasserstoff (Compt. rend. 89, 440).

reise· Kupferoxydul

techn. Pulver	% kg M		140,00
ff praparıert	„ „ „		155,00
gereın. (Kupron) 1 kg M. 3	„ „ „		250,00
chem reın, gefällt	1 „ „		5,00

'ezugsquellen: Chem Werke Schuster u Wilhelmy AG., Reichenbach (O-L), Norddeutsche chem Fabrık ın Harbuıg, Haıbuıg a d Elbe; Dı Rıckmann u Rappe, GmbH, Koln-Kalk; Wassermann u Jaeger, Kalk beı Koln (fuı Schıffsbodenanstııch und Emaıllıerzwecke)

Literatur:

ammeı, Handb. deı anorg. Chemıe **2**, 2

Ed Schenk.

upferoxydammoniak s Ammonıum-kupferoxyd

upferoxydul s. Kupferoxyde

upferrubin s. Kupfeıoxyde

upfersulfat, Kupfervıtrıol, schwefelsaures Kupfeı, blauer, cyprıscher Vıtıiol, Blaustein, lat cupıum sulfurıcum, frz sulfate de cuıvıe (vıtrıol bleu); engl sulphate of coppeı (bluestone) Chem Zus $CuSO_4$ $5H_2O$ Mol.-Gew. 249,7 CuO 31,8% (Cu· 25,47%), SO_3 32,1%, H_2O 36,1%. Duıchsıchtıge blaue Krıstalle, tıiklın pınakoıdal; a b · c = 0,5721 1 0,5554; α = 82°5′, β = 107°8′, γ = 102°41′ (Barkeı) Krıstallısıert mıt anderen Vitııolen zusammen. D der Kıistalle 2,274, des Pulvers 2,33; Härte 2½ Spez. Wäıme 0,285, Schmp. 240°

Bıldungswärme fuı $CuSO_4.5H_2O$. 18550 cal. Neutralısatıonswärme fur CuO, H_2SO_4.aq = 18800 cal Losungswärme für 1 Äquiv. bei 7,7° —1259 cal, beı 19°. —1274 cal, für $CuSO_4.5H_2O$: —2750 cal Bei der Kristallbildung werden unter 11,0 ccm Kontraktıon 9472 cal freı.

Verlıert bei 100° 4 Mol. Wasser, das 5. Mol. entweıcht erst über 200° Es hınterbleibt $CuSO_4$ als weiße zeıreıbliche Masse oder als blaßgraues Pulveı von krıstallınıschem Gefuge, das unter Blauwerden begierıg Feuchtıgkeit anzıeht. Bei starkem Glühen entweichen schweflige Säure und Sauerstoff, wobei schwarzes Kupferoxyd hınterbleıbt. Mıt Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenstoff erhitzt, entsteht met. Kupfer, wobei schweflige Säure, bzw. diese mıt Kohlensäure entweıcht.

Brechungsindizes fur Natrıumlicht: α = 1,51408, β = 1,53684, γ = 1,54345. K.-V. ıst Leıter des elektr. Stromes.

An der Luft verwıttert K.-V. nur oberflächlıch. Er schmeckt kratzend metallısch und ıst gıftıg. Beı akuten Kupfervergıftungen (Kuprısmus) wırd gebrannte Magnesıa empfohlen.

In Wasser ıst Kupfervıtrıol loslich Nach Poggıale losen 100 T. Wasser beı.

Temp.	Teile $CuSO_4$	Teile $CuSO_4.5H_2O$
0°	18,20	31,61
10°	20,92	36,95
20°	25,55	42,31
30°	26,23	48,81
40°	30,29	56,90
50°	34,14	65,83
60°	38,83	77,39
70°	45,06	94,60
80°	53,15	118,03
90°	64,23	156,44
100°	75,35	203,32

Volumgewıchte der Losungen ın Wasser von 18° C (Schıff)

% $CuSO_4$ $5H_2O$	% $CuSO_4$	% Cu	Vol.-Gew.
1	0,637	0,255	1,0063
2	1,275	0,509	1,0126
3	1,912	0,764	1,0190
4	2,550	1,019	1,0254
5	3,187	1,274	1,0319
6	3,825	1,528	1,0384
7	4,462	1,783	1,0450
8	5,100	2,038	1,0516
9	5,737	2,292	1,0582
10	6,375	2,547	1,0649
11	7,012	2,802	1,0716
12	7,650	3,056	1,0785
13	8,287	3,311	1,0854
14	8,925	3,566	1,0923
15	9,572	3,821	1,0993
16	10,200	4,075	1,1063
17	10,837	4,330	1,1135
18	11,475	4,585	1,1208
19	12,111	4,839	1,1281
20	12,750	5,094	1,1384
21	13,387	5,389	1,1427
22	14,028	5,603	1,1501
23	14,662	5,858	1,1585
24	15,300	6,113	1,1699
25	15,938	6,368	1,1738
26	16,574	6,622	1,1817
27	17,211	6,877	1,1898
28	17,848	7,132	1,1980
29	18,486	7,386	1,2063
30	19,125	7,641	1,2146

K.-V. ist in absolutem Alkohol unloslich; 1 g erfordert beı 15,5° C 518 ccm Alkohol D = 0,941; 100 g Glyzerin lösen beı 15,5° C 30 g K.-V. (Klever).

Siedepunkte der Lösungen von K.-V. und $CuSO_4$ bei 760 mm Druck und verschiedenen Konzentrationen:

Sp.	% $CuSO_4$	% $CuSO_4.5H_2O$
100,5°	21,3	38
101,0°	36,9	73
101,5°	48,0	102
102,0°	56,2	129
102,5°	63,0	155
103,0°	69,0	180
103,5°	74,9	205
104,0°	80,1	229
104,2°	82,2	240

Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen von $CuSO_4$ bezogen auf Quecksilber von 0° C

%-Gehalt	Temp.	Leitfähigkeit
0,00079	17,86°	1239 10^{-12} [1])
0,0077	18,33°	9766 10^{-12} [1])
0,074	18,36°	6802 10^{-11} [1])
0,74	17,79°	4222 10^{-10} [1])
2,5	18°	1020.10^{-9}
5	18°	1770 10^{-9}
10	18°	3000 10^{-9}
15	18°	3950 10^{-9}
17,5	18°	4300.10^{-9}

Chemisches Verhalten. K.-V. absorbiert unter völliger Verdrängung des Kristallwassers und unter Bildung von $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ viel Ammoniak. Mit Salmiak setzt sich K.-V.-Lösung zu $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ und $CuCl_2$, mit Kochsalz zu $Na_2Cu(SO_4)_2$ und $CuCl_2$ um. Mit rauchender Salzsäure oder durch Überleiten von trockenem Salzsäuregas kann Kupfervitriolpulver völlig in Kupferchlorid umgewandelt werden.

Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, rötet blaues Lackmuspapier, verändert Methylorange jedoch nicht. Wird beim Kochen unter Bildung von basischem Salz hydrolytisch gespalten. Die Lösung nimmt merkliche Mengen Gips auf. Eisen und Zink fällen bes. in der Wärme met. Kupfer aus. K.-V. wirkt katalytisch beschleunigend bei der Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure, bei der Oxydation von Jodwasserstoff mit Wasserstoffsuperoxyd und bei der Oxydation org. Substanzen bei der Stickstoffbestimmungsmethode nach Kjeldahl.

Bestimmung. Für die quantitative Bestimmung des Kupfers versetzt man entsprechend der Gleichung $2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + J_2 + 2K_2SO_4$ die Lösung des Kupferoxydsalzes mit Jodkaliumlösung, wobei Kuprojodid ausfällt. Das frei gewordene Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung als Maßflüssigkeit zurücktitriert. 2 Atome Jod entsprechen 2 At. Kupfer. Für die Bestimmung des Kupfers in K.-V. des Handels eignet sich nach Zecchini (Chem. Ztrbl. 1899, I, 1085) besonders folgende Methode. Die K.-V.-Lösung wird mit überschüssiger rhodanammoniumhaltiger Thiosulfatlösung versetzt, wobei Kupferrhodanat ausfällt. Das überschüssige Thiosulfat wird mit Jodlösung zurücktitriert. Gegenwart von Eisen ist ohne Einfluß. Gewöhnliche Verunreinigungen As, Sb, Ag, Zn, Bi, Ni.

Verwendung. Die hauptsächlichste Anwendung findet K.-V. in Form von Kupferkalkbrühen (Bordelaiser Brühe) im Weinbau zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen (Reblaus, Phylloxera vastatrix; Traubenwickler, Conchylis ambiguella; Heu- oder Sauerwurm und Rebenmehltau, Peronospora viticola). Diese Brühen erhält man durch Vermischen von Kalkmilch (16 T. gebr. Kalk durch Löschen und Verdünnen mit 500 T. Wasser) mit einer Lösung von 30 T. K.-V. in 400 T. heißen Wassers. Die Mischung füllt man auf 1000 T. auf. Vorteilhaft fügt man noch etwas Zucker zu, um ein besseres Haften der Brühe zu bewirken und um die jungen Triebe zu schonen. Oder man löst 5 T. K.-V. in 100 T. siedenden Wassers auf und rührt allmählich eine Lösung von 10 T. Schmierseife in 1000 T. Wasser hinzu (Seifensiederztg. 1911, 822). Nach dem frz. Pat. Nr. 455594 dient zur Bekämpfung von Weinrebbewucherungen ein zur Trockne eingedampftes Gemenge von 8 kg K.-V., 92 kg Kalk und Magnesia und 20 l Wasser. — In Galvanoplastik und Galvanostegie zur Herstellung von galvanotechnischen Bädern. Man löst z. B. 18 kg K.-V. in 40 l siedenden Wassers, fügt 6 kg konz. Schwefelsäure hinzu und füllt auf 100 l auf; dazu 1 kg 96 %igen Alkohol. Das Bad hat ein spez. Gew. von 1,14. (= 18° Bé bei 15°) und enthält im Liter 180 g K.-V. und 60 g Schwefelsäuremonohydrat. — Zur Herstellung von Elektrolytkupfer durch Elektrolyse einer Lösung mit etwa 12—20 % K.-V. und 4—10 % freier Säure und geringen Zusätzen von NaCl oder HCl bei 40—50° C, 0,1—0,3 V Spannung und 50—500 A auf 1 qm. — Zur Herstellung von blauen und grünen Mineralfarbstoffen (Bremerblau, Kalkblau, Berggrün, Kasselmanns Grün, Schweinfurter Grün, Genteles Grün oder Zinngrün, Chromschwarz). — In der Baumwollfärberei und im Zeugdruck, besonders mit Katechu und Blauholz, zum Nachbehandeln von Färbungen:

[1]) bezogen auf Quecksilber von 1° C.

½stündiges Behandeln mit kochend heißer 2%iger K.-V.-Lösung zur Erhöhung der Wasser- und Lichtechtheit. In der Seidenfärberei zur Erzielung eines blaustichigen Schwarz. — Zum Konservieren von Holz, Tierbälgen, zum Beizen von Saatgut bei Getreidebrand oder Schneeschimmel (Fusarium), zum Farben von Gemüse (0,025 g K.-V. auf 1 kg grüne Erbsen, E. Spath, Pharm. Ztrbl. 1910, 1125). Zur Herstellung galvanischer Elemente: z. B. des Daniellschen Elementes: Außen amalgamiertes Zink in verd. Schwefelsäure, in der Tonzelle Kupfer in gesättigter K.-V.-Lösung, elektrom. Kraft. 1,12 V. Beim Meidinger-Element steht im unteren Teil des Gefäßes ein Kupferzylinder in gesättigter K.-V.-Lösung, im oberen Teile des Gefäßes steht ein Zinkzylinder in 5%iger Magnesiumsulfatlösung oder in $^1/_6$ gesättigter Zinkvitriollösung. — In der Medizin, äußerlich als Reiz- und Ätzmittel, innerlich als Adstringens. Bei der amerikanischen Haufenamalgamation oder dem Patioprozeß zur Gewinnung von Silber. — Zur Herstellung einer Kupferseife aus K.-V. mit Seifenlösung, die mit Firnis und Wachs zusammengeschmolzen als Anstrich für Gipsfiguren dient, zur Herstellung einer Wäschezeichentinte, in Verbindung mit Resorzin oder Pyrogallol als Haarfärbemittel, zum Härten von Kupfer, zum Gerben von Leder, zur Desinfektion (s. Desinfektionsmittel 54) von Wasser, zur Beseitigung von Algen und pathogenen Bakterien (1 : 100000 bis 1 : 1000000).

An Stelle von Kupfervitriol kann in manchen Fällen auch Eisenvitriol verwendet werden. Als Ersatz für K.-V. zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen dienen: Xanthogensaures Kalium (Ber. chem. Ges. 1875, 802 u. 955), fein verteilter Schwefel (Z. angew. Ch. 1809, 817), Sulfitzelluloseablauge, Nikotin, Nikotinsulfat, Tabaksbrühen, Schwefelkohlenstoff.

Produktion an Kupfervitriol in 1000 t:

	1916	1915	1914	1913	1912
Deutschland	—	—	—	5,7	5,9
Österreich-Ungarn	—	—	—	16	6,9
Frankreich	27	16	21	26	26
England	60	66	69	77	—
Italien	48	50	31	44	43
Vereinigte Staaten von Amerika	—	19	14	25	18

Verbrauch an Kupfervitriol in t:

	1913	1912	1911	1910	1909
Deutschland	5 500	9 200	6 100	7 100	11 500
Österreich-Ungarn	32 170	31 210	20 690	15 160	19 700
Frankreich	40 300	34 700	34 900	31 900	—
Italien	87 500	81 400	49 150	—	—

Deutschlands Ein- und Ausfuhr:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	4519	—	2016	—
1908	5078,2	2031	2996,4	1258
1909	6550	2489	1292	503
1910	3952	1462	2107	801
1911	4145	1662	3346	1351
1912	7074	3183	3812	1742
1913[1]	3866	1778	4013	2014

[1]) Von Belgien 1240,5 t, von Großbritannien 2443,2 t, nach Österreich-Ungarn 2620,8 t, nach Serbien 503,5 t.

Preise für Kupfervitriol:

	1914
	% kg M.
tech. krist. D.A.V.	50,00
„ Pulver	70,00
„ feinstes Pulver	90,00
„ wasserfrei 1 kg M. 1,65	140,00
chem. rein, krist. D.A.V.	110,00
	1 kg M.
„ „ Pulver D.A.V.	1,50
„ „ wasserfrei, feinst. Pulver	2,00
„ „ mit Alkohol gefällt	3,00
„ „ geschmolzen in Stangen	4,50
Kupfervitriol, basisch	5,00

Bezugsquellen Gebr Borchers, Goslar (Harz), Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E Schering), Berlin N, Müllerstr 170/171; Chem. Fabrik Dr. Kurt Albert, Neuß a. Rh., Elmores Metall-AG., Schladern a. d. Sieg, Kgl. bayer. Berg- und Hüttenamt, Bodenmais (Bayern) (kupferhaltige Vitriole), Vereinigte elektrochemische Fabriken Dr. Oskar Hahn, Markranstadt (Sa.), Chem Fabrik Kalk, GmbH., Köln a Rh, E. Merck, Darmstadt, Kgl Silberhütte, Altenau a H; Kunheim u Co, Berlin NW, Dorotheenstr 26, J D. Riedel AG, Berlin-Britz, Riedelstraße

Literatur:

Dammer, Handb der anorg Chemie **2**, 2
Gmelin-Kraut, Handb der anorg Chemie **5**, 1
Scherpe, Die Kupferkalkbrühe, ihre Bereitung, Anwendung und ihre Ersatzmittel, Flugblatt Nr 52 der K biol Anstalt. Verlag P. Parey-Berlin.

Ed Schenk.

Kupfersulfide, 1. Kupfersulfid, Schwefelkupfer, lat cuprum sulfurosum, frz · sulfure de cuivre, engl sulphide of copper Chem Zus CuS Mol-Gew. 95,66. Cu 66,49 %, S 33 51 %. Braunes bis grünlich-schwarzes Pulver, das sich in feuchtem Zustande ziemlich rasch zu Kupfersulfat oxydiert. Unter Luftabschluß stark erhitzt findet unter Schwefelabscheidung Bildung von Kuprosulfid statt. Unlöslich in Alkalimonosulfiden, merklich löslich in Alkalipolysulfiden, z B. in gelbem Ammoniumsulfid. Löslich in Kaliumzyanid, in warmer Salpetersäure oder Ferrichlorid unter Abscheidung von Schwefel Beim Kochen mit Ferrinitrat bildet sich neben nitrosen Gasen Kupfersulfat. Ammoniakalische Kupferlösung oxydiert Kupfersulfid sehr rasch. Konz. Schwefelsäure bildet Kupfersulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd.

Verwendung Kupfersulfid verleiht dem Glase sepiabraune Färbung

Preis· Kupfersulfid . . . 1 kg M. 5,70

Bezugsquellen C Dicke u. Co, Barmen; E. de Haen, chem Fabrik „List", Seelze vor Hannover, Alfred Michel, Eilenburg.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed Schenk.

2 Kupfersulfür, Kuprosulfid, (Ölblau, Kupferindig), lat · cuprum sulfuratum. Chem Zus Cu_2S Mol-Gew. 159,26 Cu: 79,87 %, S 20,13 %. Dunkelblaues bis schwarzes amorphes Pulver, das bei etwa 1100° schmilzt. Es leitet den elektr Strom sehr gut. An der Luft beständig, beim Erhitzen verbrennt es zu Kupferoxyd, Kupfersulfat und schwefliger Säure Beim Glühen unter Luftabschluß zersetzt es sich in Kupfersulfid und met Kupfer. Wasserstoff reduziert bei Rotglut zu Metall Löslich in Ammoniak Kalte Salpetersäure löst die Hälfte des Kupfers Königswasser sowie Schmelzen von Soda und chlors. Kali oxydieren vollständig

Verwendung In der Anilinschwarzdruckerei, in der Wollfärberei für Blauholzabkochungen, es kann dabei erst beim Dämpfen aus Kupfersalz und Natriumthiosulfat erzeugt werden Als Ölblau in Verbindung mit Firnis (nur mit diesem als veilchenblaue Farbe haltbar).

Preise Ölblau . % kg M. 70,00—225,00
Kupfersulfid, % kg M.
gefällt, techn, Teigform 90,00
geschmolzen, granul. od. Pulver 260,00
gefällt, chem. rein . . 1 kg M. 6,00

Bezugsquellen Königswarter u Ebell, Linden vor Hannover, Dr Heinr König u. Co., GmbH, Leipzig-Plagwitz, E Merck, Darmstadt

Literatur:

Dammer, Handb der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Kupfersulfür s. Kupfersulfide 2.
Kupfervitriol s Kupfersulfat.
Kupronelement s Kupferoxyd.
Kuprosilizium s Legierungen I, c, 3.
Kurkuma s. Farbstoffe I, 55.
Kyanisieren s. Desinfektionsmittel 62.

L

Labkasein s. Eiweiß 3
Labrador s Steine II, J, 9
Labradorit s. Steine II, B, 7.
Laccain s. Plastische Massen 10, a.
Lac dye s. Farbstoffe I, 56.
Lachgas s Stickoxydul.
Lackbenzin s. Fette I, 2.
Lacke s. Firnisse.

Lackmus s. Farbstoffe I, 57.
Lackware s Tonwaren
Lagas s Holz VII, 20.
Lagermetalle s Legierungen V, B, 2; VI
Lagosöl s. Fette II, 10
Laktalbumin s. Eiweiß 3.
Laktoglobulin s Eiweiß 3
Laktose s Zucker 5
Lamawolle s Textilien B, IV, 16.
Laminarsäure s Kitte 5.
Lampenöl s Fette I, 3
Lampenschwarz s Farbstoffe I, 81, b
Langholz s Holz III, 1
Lanthan s Seltene Erden
Lapidurit s Steine V, M
Lapis, deutscher, s Steine I, 12
Lapis lazuli, s. Steine I, 14, Farbstoffe I, 89
Lärche s. Holz VII, 18.
Lärchenrinde s. Gerbstoffe 17
Lasurblau s. Farbstoffe I, 89
Lasurbraun s. Farbstoffe I, 19
Lasurfarben s Farbstoffe I, Einleitung.
Lasurit s Steine I, 14.
Lasurspat s Steine I, 14
Lasurstein s. Steine I, 14, Farbstoffe I, 89
Laubgrün s. Farbstoffe I, 21.
Laubhölzer s. Holz A.
Lava s Steine II, J, 15
Lavatöl s. Fette II, 8
Laverstein s. Steine I, 22
Lavezstein s Steine II, J, 6
Lävulose s. Zucker 2.
Lebertran s Fette II, C, 3; Konstanten ebda II, A
Leblancsoda s Natriumkarbonat.
Leclanché-Element s. Manganoxyde 5

Leder. Franz. cuir, le; engl.: leather.

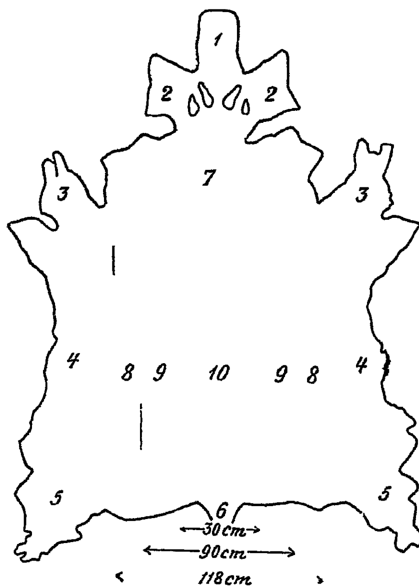
Die *Herstellung des Leders* erfolgt nach einer ganzen Anzahl verschiedenartiger Verfahren, die sehr mannigfaltige Erzeugnisse liefern Als wichtige, ältere Arten der Gerberei sind zunächst die Lohgerberei[1]), die Chromgerberei[2]) und die Weißgerberei[3]), wozu auch die Glacé- und Kidgerberei, sowie zum Teil die Pelzgerberei gehoren, und die Sämischgerberei[4]) zu nennen. Dazu kommen dann noch eine Anzahl neuerer, noch nicht zu umfangreicher Anwendung gelangter Gerbverfahren[5])

Bei der *Herstellung* aller Lederarten sind drei Abschnitte zu unterscheiden: Die Vorbereitung, die Gerbung und die Zurichtung.

Die *Vorbereitung* bezweckt die Entfernung aller zur Lederbildung nicht geeigneten, den Rohhäuten und -fellen anhaftenden Stoffe. Zunächst erfolgt das Wässern und Weichen, wobei Verunreinigungen wie Mist und Blut durch Waschen mit Wasser entfernt, trockne Haute, gegebenenfalls unter Zusatz von „Anschärfungsmitteln" (z. B. Schwefelnatrium) zur Abkurzung des Verfahrens geweicht werden. Sodann werden durch mechanische Bearbeitung (Strecken) die im Innern der Haut vorhandenen Verunreinigungen herausgepreßt und die der Fleischseite anhaftenden Fleisch- und Fettteile beseitigt Es folgt dann das Haarlockern, wobei die Schleimschicht zerstort wird, so daß sich Haare nebst Oberhaut leicht auf mechanischem Wege entfernen lassen Das Haarlockern wird durch Einleitung eines schwachen Fäulnisvorganges bei den in geschlossenen Räumen (Schwitzkammern) aufgehängten Hauten (Schwitzen) oder durch Einlegen oder Einhängen der Häute in Kalkmilch (das Äschern), gegebenenfalls unter Zusatz von Anschärfungsmitteln (Schwefelnatrium, Arsensulfid) zur Beschleunigung und Abanderung der Äscherwirkung, oder durch Bestreichen der Haarseite oder, falls Haare oder Wolle geschont werden sollen, der Fleischseite mit einem Brei aus Kalk nebst Anschärfungsmitteln (das Anschwoden) erreicht Daran schließt sich nach dem Abspulen der Häute mit weichem Wasser die Entternung der Haare oder Wolle nebst Oberhaut (Enthaaren, bei geschwitzten Häuten Peelen oder Pälen genannt) und die Entfernung des Unterhautbindegewebes nebst den daran noch haftenden Fleisch- und Fetteilen, sowie der ubrigen noch vorhandenen zur Lederbildung ungeeigneten Teile wie Maul, Klauen, Schwanz (Entfleischen, Scheren). Die in dieser Weise erhaltene Lederhaut wird von hier bis zum Beginn der Gerbung „Bloße" genannt Nunmehr folgen die sog. „Reinemachearbeiten" Bei geschwitzten Hauten werden die etwa stehen gebliebenen Grundhaare mit einem Messer entfernt (Putzen), worauf die Bloßen fur die Gerbung fertig sind. Geäscherte Häute werden auf der Narbenseite geglättet und dann vom Kalk und den noch im Innern der Haut vorhandenen Verunreinigungen befreit. Zu diesem Zweck werden die Bloßen mit gebrauchter viel organische Saure (Essigsäure, Milchsäure) enthaltender Gerbbruhe (Sauerbruhe) oder mit verdunnten Losungen künstlicher Säuren oder mit garenden Aufgussen mehlhaltiger Stoffe (Kleien- oder Schrotbeize), in denen sich organische Sauren bilden, oder mit gärenden Aufgussen von Hunde-, Huhner- oder Taubenkot (Kotbeizen), bei denen im wesentlichen Bakterien oder Enzyme wirksam sind, oder mit künstlichen in ähnlicher Weise wirkenden Beizen (z. B. Erodin, Oropon) behandelt. Die Säuren fuhren den Kalk und dessen Verbindungen mit

Zersetzungsprodukten der Haut und mit Hautfett in leicht lösliche Verbindungen über, während die Kotbeizen auch noch andere Wirkungen haben, wobei die Blößen aus dem prallen und geschwellten in den schlaffen und verfallenen Zustand übergehen. In diesem lassen sich die in der Haut befindlichen Kalkverbindungen und sonstigen Unreinigkeiten durch das nun folgende Bearbeiten mit dem Streicheisen (Ausstreichen) entfernen. Nach gründlichem Spülen und nach Ermittlung des Gewichtes der Blößen nach dem Abtropfen (Blößengewicht, Weißgewicht) werden sie der Gerbung zugeführt. Zuweilen werden die Blößen als solche, meist jedoch erst während oder nach der Gerbung, mit besonderen Maschinen (Spaltmaschinen) der Fläche nach in zwei Teile (Narbenspalt und Fleischspalt) zerlegt. (S. auch unter „Häute und Felle".)

R. Lauffmann.



Der Umfang einer Rindshaut mit Bezeichnung ihrer Teile. 1. Stirnlasche, 2. Backen; 3. Vorderklaue; 4. Bauch; 5. Hinterklaue; 6. Kratze; 7. Schulter, 8. Kern: Flanke; 9. Kern: stärkster Teil, 10. Kern: Rücken. Der wertvollste Teil der Haut ist der Kern. Sein Gewebe ist sehr dicht und das daraus hergestellte Leder dementsprechend sehr fest, außerdem ist es federnd, und sein Narben zeigt gleichmäßige Ausbildung. Die Haut des Halses ist lockerer und schwammiger als der Kern, noch geringer ist die des Kopfes. Auch die Haut des Bauches ist dünner und lockerer als der Kern, namentlich der Teile an den Schultern und Hüften (Flamen) ergeben sehr schwammiges Leder. Die Klauen sind dünn, aber fest.

R. Sachsse.

Die Gerbung, die der Vorbereitung folgt, besteht darin, daß die Blößen mit pflanzlichen oder anderen gerbenden Stoffen behandelt werden, die bis zu einem gewissen Grade von der Haut aufgenommen oder gebunden werden, wodurch der Haut die Fäulnisfähigkeit genommen wird. Über die Vorgänge, die die Gerbung bzw. die Umwandlung in Leder bewirken, sind die Meinungen noch geteilt. Es gibt eine Anzahl von Theorien über das Wesen des Gerbvorganges, von denen hier nur einige angeführt werden können. Von Schroeder und Paßler[6]), Stiasny[7]) und andere nehmen an, daß es sich im wesentlichen um einen physikalischen, durch die Adsorptionsgesetze bestimmten Vorgang handelt. Von anderer Seite werden hauptsächlich chemische bzw. kolloidchemische Vorgänge zur Erklärung herangezogen, wobei geltend gemacht wird, daß die Gerbstoffe die Eigenschaften von Kolloiden zeigen und die Haut als ein „strukturiertes Kolloid" aufzufassen ist. So besteht nach Procter und Wilson[8]), der Gerbvorgang in einer gegenseitigen Ausfällung und Bildung einer salzartigen Verbindung der entgegengesetzt elektrisch geladenen Kolloide Haut und Gerbstoff, während W. Möller[9]) auf Grund seiner Peptisationstheorie der Gerbstofflösungen, wonach in diesen ein an sich in Wasser unlöslicher Körper durch einen anderen in Wasser löslichen (Peptisator), zu einem Sol peptisiert ist, annimmt, daß es sich bei der Gerbung um eine Trennung von Peptisator und peptisierter Substanz (Depeptisation) handelt, wobei letztere die Hautfaser umkleidet, ersterer mit der Haut eine feste Lösung bildet. Nach Fahrion[10]) spielen physikalische Vorgänge nur im Beginn der Gerbung eine Rolle, während die eigentliche Gerbung als ein rein chemischer Vorgang und zwar als eine Kondensation der Gerbstoffe mit der Haut aufzufassen ist.

Die *Zurichtung* besteht in einer Reihe von Arbeiten, die nach vollendeter Gerbung ausgeführt werden und die dem Leder die ihrem Verwendungszweck entsprechende endgültige Beschaffenheit verleihen.

Die *Lohgerberei*. Bei der Lohgerbung, wobei pflanzliche Gerbstoffe in Anwendung kommen, kann man drei verschiedene Verfahren unterscheiden, die Grubengerbung, die Brühengerbung und die Vereinigung beider Gerbarten. Bei der

Grubengerbung werden die Blößen für schwere Sohlleder zunächst in Sauerbrühen (gerbstoffarme und säurereiche Brühen) stärker, die für andere Ledersorten schwach geschwellt und gleichzeitig angegerbt. Die auf die eine oder andere Weise behandelten Blößen werden dann schichtenweise und abwechselnd mit zerkleinertem Gerbmaterial in Gruben (d. s. große in den Erdboden eingelassene Holzgefäße oder mit Zement verputzte gemauerte Behälter) eingelegt (das Versetzen), mit Wasser oder Sauerbrühe übergossen (das Abtränken), mehrere Monate stehen gelassen (erster Satz), nach genügender Ausnutzung des Gerbemittels mit frischem Gerbemittel versetzt (2. Satz), gegebenenfalls noch mehrmals versetzt (3. usw. Satz), bis das Leder durchgegerbt („gar") ist. Bei der Brühengerbung finden nicht die Gerbemittel als solche, sondern ausschließlich die durch Auslaugen von Gerbemitteln oder Auflösen von Gerbstoffauszügen erhaltenen Brühen Anwendung, indem die Blößen während der Gerbung in immer stärkere Gerbstoffbrühen gebracht werden, bis die Leder völlig gar sind. Dabei werden die Blößen entweder in die Gerbbrühen, die sich in hölzernen oder gemauerten mit Zement verputzten, in den Boden eingelassenen Gefäßen („Farben") befindet, eingehängt, oder gleichzeitig bewegt oder mit den Brühen in langsam sich drehenden Fässern gewalkt (Faßgerbung). Beim Versetzen wird bei schweren Häuten erst nach 1½ bis 2 Jahren, bei der Brühengerbung in wenigen Monaten, sogar Wochen, bei sehr schwachen Häuten und Fellen in einigen Tagen oder bei gleichzeitiger Anwendung von Bewegung schon in wenigen Stunden vollständige Durchgerbung erreicht. Die mit der Grubengerbung erhaltenen Leder übertreffen die mit der Brühengerbung hergestellten (brühengaren) Leder an Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit, letztere genügen jedoch für Zwecke, bei denen nicht die höchsten Ansprüche gestellt werden. Meist wird jetzt zur Erzielung eines guten haltbaren Leders bei gleichzeitiger wesentlicher Abkürzung der Gerbdauer die Grubengerbung mit der Brühengerbung derart vereinigt, daß man die Häute erst in Brühen gut angerbt und alsdann in Gruben zu Ende gerbt, wobei man zum Abtränken der Gruben nicht Wasser oder schwache Sauerbrühen, sondern gerbstoffreichere Brühen verwendet.

Die Blöße vermag nur eine begrenzte und für die verschiedenen Gerbstoffe der Gerbemittel verschiedene Menge an pflanzlichen Gerbstoffen aufzunehmen. Die bei der praktischen Gerbung aufgenommene Gerbstoffmenge ist gewöhnlich geringer, als die aufnehmbare Höchstmenge und auch bei völliger Durchgerbung gewöhnlich nicht höher, meist sogar niedriger, als die Menge der eigentlichen Hautsubstanz. Der Gerber sucht zur Erzielung eines möglichst hohen Ledergewichtes der von der Haut aufnehmbaren Höchstmenge möglichst nahe zu kommen.

Als wichtigste Sorten von lohgarem Leder sind zu unterscheiden: 1. Sohlleder, 2. Halbsohlleder (Vacheleder), Brandsohlleder, 3. Maschinenriemenleder; 4. Geschirr-, Zeug-, Blankleder, 5. Wagenverdeckleder, 6. Saffian-, Korduan-, Marokkoleder, 7. besondere Ledersorten (wie Juchten).

1. Für Sohlleder verwendet man Häute von Ochsen und starken Kühen und unterscheidet nach der Herkunft der Häute Zahmsohlleder und Wildsohlleder. Sohlleder von besonders guter Beschaffenheit, das besonders in den Rheinlanden nach dem sog. rheinischen Verfahren hergestellt wird, wobei das Schwitzverfahen zur Haarlockerung und im wesentlichen die Grubengerbung mit Eichenrinde, gegebenenfalls Fichtenrinde als Gerbemittel angewendet wird, bezeichnet man als rheinisches Sohlleder. Bei einer Abänderung des ursprünglichen rheinischen Verfahrens werden zur Beschleunigung und gleichzeitigen Verbilligung der Gerbung für die Herstellung der Sätze und Gerbebrühen die wohlfeileren Gerbemittel Fichtenlohe, Mimosenrinde, Valonea, Knoppern, Dividivi, die mit Ausnahme der Fichtenrinde auch wesentlich gerbstoffreicher sind, sowie Eichen- und Kastanienholzauszug verwendet und dabei die Sätze mit starken Brühen abgetränkt. Leder, wie es besonders in Norddeutschland nach dem sog. „norddeutschen Verfahren" erzeugt wird, wobei meist Wildhäute verarbeitet werden, die Haarlockerung durch Äschern mit Kalk und Schwefelnatrium, die Schwellung unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure erfolgt und eine Verbindung der Grubengerbung mit der Brühengerbung unter Verwendung von Quebrachoholz, Mimosenrinde, Valonea, Dividivi und Myrobalanen üblich ist, wird norddeutsches oder Hamburger Sohlleder genannt. Die reine Brühengerbung wird für schweres Sohlleder in Deutschland weniger, vielfach aber in England und Amerika angewendet. In Österreich wird für die Herstellung von starkem Sohlleder, dort Pfundleder genannt, als Schwellmittel ein gärender Aufguß von Gerstenschrot und für die Angerbung in Farben Fichten- und Eichenlohe, für die Sätze Valonea und Knoppern oder ein Gemisch beider verwendet.

Die nach dem einen oder anderen Verfahren gegerbten Sohlleder werden nach der Gerbung durch Klopfen von der anhaftenden Lohe befreit und dann getrocknet. Die eigentlichen Zurichtungsarbeiten bestehen hier lediglich darin, daß dem Leder durch Walzen mit der Hand- oder Karrenwalze oder durch Hämmern mit dem Lederhammer eine möglichst große Dichte und Festigkeit gegeben wird.

2. Für Halbsohlleder (Vacheleder), Brandsohlleder verwendet man schwächere Ochsenhäute, vorzugsweise (wie es auch die allgemein übliche französische Bezeichnung andeutet) Kuhhäute und zwar sowohl Zahmhäute als Wildhäute. Die Gerbung dieser Ledersorten erfolgt im ersten Teil in einem Farbengang und sodann bis zur vollständigen Durchgerbung in mehreren Sätzen. In großem Umfange wird zur Herstellung von Halbsohlleder nach Angerbung in einem Farbengang auch die Faßgerbung angewendet. Die in Österreich nach dem alten Verfahren der Grubengerbung hergestellten Sohlleder, die unserem Halbsohlleder bzw. Vacheleder entsprechen, bezeichnet man als Terzen und unterscheidet mit Rücksicht auf das vorwiegend verwendete Gerbemittel Fichtenloh-, Knoppern-, Valonea- und neuerdings auch Myrobalanenterzen.

Nach der Gerbung werden die Halbsohl- und Brandsohlleder zunächst vom Kopf nach dem Schwanz in zwei gleiche Hälften geschnitten. Auf die Zurichtung, die im übrigen in ähnlicher Weise erfolgt wie bei Sohlleder, wird bei Vacheleder mehr Arbeit verwendet. Das Leder wird nach dem Abspülen mit Wasser oder schwacher Gerbbrühe auf der Narbenseite durch wiederholte Bearbeitung mit verschiedenen Werkzeugen (Bürsten, Stein- und Stoßeisen) von dem im Leder befindlichen Überschuß an Gerbstoff und Säure befreit, geglättet, mit etwas Öl bestrichen (Abölen), vollständig getrocknet und dann mit denselben Vorrichtungen und Maschinen wie beim Sohlleder gewalzt oder gehämmert.

3. Für Maschinenriemenleder verwendet man kräftigere Rindshäute und zwar immer Zahmhäute, meist Ochsenhäute. Die Gerbung wird in ähnlicher Weise wie beim Halbsohlleder ausgeführt. Da für Maschinenriemenleder nur das Kernstück der Haut verwendbar ist, so wird dieses Stück aus der Haut herausgeschnitten (Crouponnieren) und zwar meist nach dem Farbengang, sonst nach der Gerbung. Das Kernstück wird nach dem Gerben in gleicher Weise wie die Häute für Halbsohlleder ausgewaschen und bearbeitet. Die beim Crouponnieren entstehenden Abfälle (Hals und Seiten) werden für sich weiter behandelt und zu Halbsohl- oder Brandsohlleder zugerichtet. Maschinenriemenleder wird wie alle nachfolgend angeführten lohgaren Ledersorten stets gefettet. Das Fetten (Schmieren) erfolgt meist mit einem Gemisch von Tran, Talg und Dégras bei dem feuchten Leder, entweder mit der Hand auf der Fleischseite oder durch Einwalken der Fettmischung im Schmierfaß oder unter Verwendung von Talg allein, gegebenenfalls im Gemisch mit Stearin, Paraffin durch „Einbrennen“, wobei der auf 80 bis 100° erhitzte Talg in einem möglichst warmen Raume mit einer Bürste auf die Fleischseite aufgetragen wird. Die nach einem der obigen Verfahren gefetteten Riemenlederkernstücke werden getrocknet. Das nicht eingezogene Fett wird mit einem Stoßeisen abgestoßen (Abstoßfett), das Leder dann wiederholt auf der Narbenseite bearbeitet und schließlich getrocknet.

4. Geschirrleder (Blankleder, Zeugleder), wofür mittlere und leichte Häute Verwendung finden, wird naturfarbig, geschwärzt und farbig hergestellt. Die Gerbung erfolgt im wesentlichen wie bei Halbsohlleder in einem Brühengang mit anschließenden Sätzen, vielfach aber auch mit der reinen Brühengerbung. Nach der Gerbung werden die für naturfarbig und für farbig bestimmten Leder zunächst durch Einlegen in eine warme Sumachbrühe oder durch abwechselndes Eintauchen in Bleizuckerlösung und verdünnte Schwefelsäure aufgehellt (gebleicht). Alle Blankleder werden sodann gefettet, nach dem Schwärzen der Narbenseite der für schwarz bestimmten Leder mit dem Stoßeisen oder der Ausstoßmaschine auf der Narbenseite geglättet, dann getrocknet. Die für farbig bestimmten Leder werden schließlich mit pflanzlichen Farbstoffen, jetzt meist mit Teerfarbstoffen gefärbt.

5. Für Wagenverdeckleder und Vachetten werden mittlere und leichte und zwar vorzugsweise große, flache, narbenreine Rindshäute verwendet, die als Blöße während oder nach der Gerbung gespalten werden, da die fertigen Leder verhältnismäßig dünn sein sollen. Die Gerbung wird in der Hauptsache in Farben durchgeführt und schließt mit einem Versenk oder Satz. Das Reinemachen, Stoßen, Fetten und Trocknen erfolgt in gleicher Weise wie beim Blankleder. Wagenverdeck- und Vachettenleder wird nach dem Trocknen meist gefärbt und zwar werden die Wagenverdeckleder geschwärzt und die Vachettenleder entweder geschwärzt oder farbig hergestellt. Das Schwärzen erfolgt

durch aufeinanderfolgendes Einreiben des Leders mit einer Eisensalzlösung (Schwärze) und einer Blauholzabkochung (Grund) oder durch Färben mit schwarzen Teerfarbstoffen. Um das Leder weich und geschmeidig zu machen, den Narben mehr hervortreten zu lassen und ihm ein gleichmäßig gekörntes Aussehen zu geben, wird das Leder nach dem Trocknen in zusammengefaltetem Zustande zuerst Fleischseite auf Fleischseite mit dem Krispelholz (Holzplatte, deren Arbeitsfläche gekrümmt und mit einer Anzahl parallel laufender tiefer Kerben versehen ist) „gekrispelt" und dann Narbenseite auf Narbenseite mit dem Pantoffelholz (Holzplatte mit glatter Korkauflage) „pantoffelt" oder zum Krispeln und Pantoffeln mit der Krispelmaschine bearbeitet. Häufig soll diesen Ledern nicht der natürliche, sondern ein künstlicher Narben gegeben werden. Dieser wird dann mit Rollen, die mit dem Narbenmuster versehen sind und entweder mit der Hand oder mit Maschinenkraft (Chagriniermaschinen) bewegt werden, oder mit Platten, die das Narbenmuster enthalten, mit besonderen Pressen (Narbenpressen) eingepreßt. Das Leder wird dann mit einer Leim- oder Eiweißlösung (Leim- oder Eiweißglanz) bestrichen und dann mit einem Glas oder zur Erzielung von Hochglanz mit einer Glanz- oder Glanzstoßmaschine durch eine glatte Metall- oder Glasrolle bearbeitet (geglänzt).

Für Oberleder verwendet man leichte Rindshäute, die hierfür als Bloße oder in halbgarem Zustande auf der Spaltmaschine gespalten werden, ferner Kipse, Roßhäute und Kalbfelle. Aus diesen verschiedenen Rohhautsorten stellt man eine Reihe von Oberledern her, die sich weniger durch die Gerbung, als vielmehr durch die Zurichtung voneinander unterscheiden. Die Blößen werden in einem Farbengang angegerbt und erhalten dann einen Versenk und Satz oder nur einen Versenk. Die Zurichtung erfolgt bis nach dem Fetten wie beim Blankleder, von da an aber bei den verschiedenen Oberledersorten in verschiedener Weise. Bei diesen ist zu unterscheiden braunes (naturfarbiges) Oberleder, wobei die Rindsleder Fahl- oder Schmalleder, die Kalbleder braune Kalbfelle oder Wichskalbfelle genannt werden, schwarze Oberleder, bei denen die Narbenseite geschwärzt wird und die wieder in genarbtes, in glattes oder satiniertes Leder unterschieden werden, gewichstes Leder, bei dem die Fleischseite geschwärzt (gewichst) ist und farbiges Oberleder.

Zur Herstellung des naturbraunen Oberleders (aus Rindshäuten, Kipsen und Kalbfellen) verwendet man, da dieses gewöhnlich mit der Fleischseite nach außen getragen wird, auch narbenbeschädigte Häute und Felle. Nach dem Schmieren und Trocknen wird das Leder schwach angefeuchtet, durch Stoßen (Dégrassieren) auf der Narben- und Fleischseite von überschüssigem nicht eingezogenem Fett befreit, dann blanchiert, wobei die Fleischseite durch Fortnahme dünner Lederspäne (Blanchierspäne) mit dem Blanchiereisen oder der Blanchiermaschine ausgeglichen wird, weiter zur Erzielung einer besonderen Glätte auf der Fleischseite mit einer Seifenschmiere (Emulsion von Talg, Tran und Seifenwasser) versehen, getrocknet, gekrispelt, pantoffelt, an den Rändern beschnitten, auf der Fleischseite mit Talk angestäubt und schließlich geglast.

Das schwarze Oberleder, wozu möglichst narbenreine Häute und Felle verwendet werden sollen, wird mäßig auf der Fleischseite geschmiert und nunmehr oder auch vor dem Schmieren geschwärzt, dann nochmals mit Talg, Dégras oder reinem Tran auf der Narbenseite gefettet und getrocknet. Leder, die eine Körnung (Chagrin) erhalten sollen, werden nach dem Schwärzen getrocknet und chagriniert. Nach dem zweiten Fetten werden die Leder auf der Tafel gestoßen, blanchiert, gekrispelt, pantoffelt, beschnitten, auf der Narbenseite mit einem Glanz versehen und geglast.

Bei gewissen schwarzen Kalbledersorten, den sog. glatten oder plattierten Kalbfellen wird der Narben nicht durch Krispeln aufgekraust, sondern beim Stoßen glatt gelegt. Bei einer anderen dieser sehr ähnlichen Ledersorte, dem satinierten Rind- oder Kalbleder (Satinrindleder bzw. Kalbleder) wird nach dem ersten Schmieren und Trocknen der Narben mit einem sehr scharfen Blanchiereisen in seiner halben Stärke entfernt. Das Schwärzen und Zurichten erfolgt im übrigen in gleicher Weise wie oben beschrieben.

Leder, besonders Kalbleder, die auf der Fleischseite gewichst sind, nennt man gewichste Leder. Derartige Leder, deren Gerbung und Zurichtung im übrigen wie bei braunem Oberleder erfolgt, werden nach dem Blanchieren und Krispeln mit einer Mischung von Kienruß, Leinöl, Tran, Talg und Bierschwärze, die auf der Fleischseite aufgetragen und gut eingerieben wird, gewichst, nach mehreren Tagen geglänzt, getrocknet und mit dem Glas geglast. Die für farbig bestimmten Oberleder (farbige Oberleder) werden nach dem Gerben gründlich ausgewaschen und dann zur Erzielung einer Aufhellung und einer größeren Weichheit und Milde durch Walken

in frischer Sumachbrühe nachgegerbt. Das Fetten erfolgt nur in geringem Maße, das Färben meist mit Teerfarbstoffen. Nach dem Färben werden die Felle mit lauwarmem Wasser gespült, mit der Hand oder der Maschine ausgereckt, auf Lattengestelle aufgenagelt, getrocknet und dann weiter zugerichtet.

Leder, die widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse, wasserdicht und abwaschbar gemacht werden sollen, werden mit Lösungen von Zelluloid oder Azetylzellulose unter Zusatz von Ölen gewöhnlich Rizinusöl oder Leinöl überzogen.

Bei Roßoberleder erfolgt die Gerbung der Roßschilder (Rückenteile) und der Roßhälse (Hals- und Seitenteile) in ähnlicher Weise wie bei Rindsoberleder, jedoch, da die Roßschilder eine etwas längere Zeit bis zum Garwerden gebrauchen, getrennt voneinander. Nach beendigter Gerbung werden die einzelnen Teile ihrem Verwendungszweck entsprechend ausgeschnitten und zugerichtet.

7. Lackleder, wozu namentlich Kuhleder, sodann Roß-, Kalb-, Ziegenleder und Spalte verarbeitet werden, wird ähnlich wie Vachetten hergestellt und unterscheidet sich von diesen im wesentlichen nur durch die Zurichtung, indem das Leder auf der Narben- oder Fleischseite mit einem schwarzen oder anders gefärbten Lack überzogen, während dieser Arbeiten mehrmals bei 50—60° C im Lackierofen getrocknet und dann noch mehrere Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die für genarbt bestimmten Lackleder werden mehrmals pantoffelt, dann ebenso wie die glatten Leder an den Rändern beschnitten und sauber abgerieben.

8. Saffian-, Marokko- und Korduanleder. Von diesen sind Saffianleder sumachgare, mäßig gefettete, glatte farbige oder schwarze Ziegen- oder Schafleder und zwar werden gewöhnlich die Ziegenleder als echte, die Schafleder als unechte Saffiane bezeichnet.

Diese Lederarten, die früher ausschließlich im Orient und den Mittelmeerländern hergestellt wurden, werden gegenwärtig auch noch zum großen Teil in diesen Ländern namentlich in Indien gegerbt und in Europa gefärbt und zugerichtet, zuweilen hier auch gegerbt und zwar an Stelle von Sumach mit Eichen-, Fichten- oder Weidenrinde. Nach der Gerbung werden die sumachgaren Schaf- und Ziegenfelle sehr sorgfältig ausgewaschen, in nassem Zustande gefärbt, dann abgespült, ausgereckt, auf Rahmen gespannt, getrocknet, blanchiert oder mit besonderen Schleifmaschinen glatt geschliffen, hierauf angefeuchtet, auf der Tafel glatt ausgereckt, auf Rahmen gespannt, sodann mit einem Leim- oder Eiweißglanz versehen und mit Glanzmaschinen geglänzt. Die Korduane erhalten zuvor durch Krispeln einen natürlichen oder durch Chagrinieren einen beliebigen künstlichen Narben. Nach dem Glänzen werden die Leder zur Erzielung größerer Weichheit pantoffelt.

9. Juchten, auch Juften genannt, ist ein ursprünglich in Rußland hergestelltes mit Weiden- oder Eichenlohe gegerbtes Rind- oder Kalboberleder, das mit den üblichen Fetten gefettet und außerdem zur Verleihung des eigenartigen Geruches und zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit mit Birkenrindenteer, sog. Juchtenöl, getränkt worden ist.

Die Chromgerberei. Bei der Chromgerbung werden meist Kalb-, Schaf- und Ziegenfelle, dann aber auch Rindshäute, Kipse und Roßhäute verarbeitet. Die Gerbung erfolgt mit Chromverbindungen. Man unterscheidet das Ein- und das Zweibadverfahren. Beim Einbadverfahren behandelt man die Blößen mit nach und nach verstärkten Lösungen basischer Chromoxydsalze, indem man sie entweder in die Gerblösungen einhängt oder mit diesen walkt. Bei diesem Verfahren sind selbst die stärksten Blößen in einigen Tagen, schwächere schon in einigen Stunden durchgegerbt. Beim Zweibadverfahren wird die Blöße zuerst in eine durch Zusatz von Mineralsäure zu einer Kaliumbichromatlösung hergestellte, freie Chromsäure enthaltende Flüssigkeit gebracht, bis sie durchweg gelb gefärbt ist und dann in eine reduzierend wirkende, meist durch Zusatz von Mineralsäure zu Thiosulfat hergestellte Flüssigkeit übergeführt, wobei die Chromsäure in der Blöße in eine Chromoxydverbindung umgewandelt wird. Nach beendigter Gerbung wird das nach dem Ein- oder Zweibadverfahren behandelte Leder gut ausgewaschen, zur Bildung eines noch basischeren Chromsalzes „neutralisiert" bzw. „entsäuert", wozu meist Borax, Wasserglas, Natriumphosphat Verwendung findet, und dann nochmals mit Wasser gründlich gewaschen. Die dann folgende Zurichtung richtet sich nach der Art des herzustellenden Leders. Das Fetten von Chromleder für Riemenleder und für technische Zwecke erfolgt in gleicher Weise wie bei lohgarem Leder. Chromleder für feineres Schuhwerk und für ähnliche Verwendungszwecke wird mit einer wäßrigen Emulsion von wasserlöslichem Öl oder von Öl, Seife und etwas kohlensaurem Alkali gefettet. (Lickern). Nach dem Fetten folgt bei farbigem Leder das Färben. Dann werden die Leder getrocknet, wieder angefeuchtet und zur Erzielung der erforderlichen

Weichheit gestollt Die weitere Zurichtung ist dann fast genau die gleiche wie bei lohgarem Leder Die Chromgerbung wird vorzugsweise zur Herstellung von Maschinenriemen- und Schlagriemenleder, sowie für andere technische Zwecke, von feinen Schuhoberledern, ferner von Leder n für Buchbinderei- und Taschnereizwecke, Lackleder sowie auch von Leder für Sportsohlen verwendet Boxkalbleder, das jetzt namentlich in seiner Verwendung für Schuhoberleder eine bedeutende Rolle spielt, ist schwarzes oder anders gefärbtes Chromkalbleder

Die *Weißgerberei* Dabei verwendet man gewöhnlich Schaf- und Ziegenfelle, seltener Kalbfelle und Rindshäute, und für die Gerbung Kochsalz und Alaun. Die Bloßen werden mit einer Alaun-Kochsalzmischung oder einer starken Lösung dieses Gemisches eingerieben oder in eine warme Lösung von Kochsalz und Alaun mehrere Tage eingehängt Nach erfolgter Gare wird das Leder getrocknet, durch Einlegen in feuchte Sägespäne schwach angefeuchtet, zum Weichmachen gestollt und schließlich zur Entfernung der groben Fasern auf der Fleischseite mit einem „Schlichtmond" bearbeitet (Schlichten) oder, falls eine vollkommen glatte Fleischseite erzielt werden soll, mit Bimstein glatt geschliffen.

Die Weißgerberei wird jetzt nur noch in geringem Umfange betrieben, weil das weißgare Leder meist durch lohgares und chromgares ersetzt worden ist Man gerbt nach diesem Verfahren namentlich Schaf- und Ziegenfelle (als Futterleder und für ähnliche Zwecke), seltener Kalbfelle und (für Geschirrleder) Rindshäute.

Die *Glacégerberei* verarbeitet vorzugsweise Lamm- und Zickelfelle, ferner auch Fohlen- und Hundefelle für Handschuhleder. Die Bloßen werden zur Gerbung mit einem aus Alaun, Kochsalz, Mehl und Eidotter erhaltenen Brei (Gare) gewalkt. Nach dem Garmachen wird das Leder getrocknet und nach einer Lagerung von einigen Wochen oder Monaten mit Wasser durchfeuchtet, in der Kurbelwalke oder durch Treten und nachfolgendes Stollen weich gemacht, dabei von der nicht eingezogenen Gare befreit und dann auf dem Stollpfahl gestollt. Felle, die weiß bleiben sollen, werden hierauf noch im unmittelbaren Sonnenlichte gebleicht. Wenn die Leder, wie es meist der Fall ist, gefärbt werden sollen, werden sie (gegebenenfalls nach völligem Glattschleifen der Fleischseite mit Bimstein oder einer Schleifmaschine) brochiert, d. h. durch Auswässern von überschüssigem Alaun usw. befreit, dann mit einer Emulsion aus Wasser, Kochsalz und Eidotter geknetet, mit Urin oder einer künstlichen Beize gebeizt und dann gefärbt. Dann werden die Felle mit Wasser abgespült, ausgereckt und in ähnlicher Weise wie die weißen Felle zugerichtet. Das Glacéleder wird zuweilen auch als Erlanger oder Brüsseler Leder bezeichnet. Auf der Fleischseite gefärbte glacégare Felle, die mit dieser nach außen getragen werden, heißen Chair- oder Dänisch- oder Schwedischleder Ein dem Chairleder im übrigen ähnliches Erzeugnis, bei dem jedoch der Narben durch Abschleifen entfernt und aufgerauht ist und dadurch eine samtartige Beschaffenheit erhalten hat, ist das Mochaleder. Recht kräftige Glacéleder, die durch die ganze Stärke des Felles durchgefärbt sind, heißen Nappaleder

Die *Kidgerberei* unterscheidet sich von der Glacégerberei nur durch die Art der zur Gerbung verwendeten Felle (namentlich Kalb- und Ziegenfelle, zuweilen auch Schaffelle) und durch die Verwendung des fertigen Leders, das fast ausschließlich als Oberleder für feines Schuhwerk benutzt wird Die Kidgerberei spielt nur noch eine untergeordnete Rolle, da das Kidleder fast vollständig von dem Chromkalb- und Chromziegenleder verdrängt worden ist

Bei der *Pelzgerberei*, wobei die Felle der verschiedensten Tiere, besonders der sog Pelztiere für die Kürschnerei verarbeitet werden, muß auf Erhaltung und Schonung der Behaarung der größte Wert gelegt werden. Zur Gerbung werden die Felle auf der Fleischseite mit Alaun und Kochsalz oder mit Kochsalz und Gerstenschrot oder Weizenkleie eingerieben, zusammengerollt einige Zeit liegen gelassen, getrocknet und wie bei der gewöhnlichen Weißgerberei zugerichtet

Bei der *Sämischgerberei*, wobei namentlich schwache Rindshäute, Kalbfelle, Schaf- und Ziegenfelle, Hirsch-, Kuh-, Hammel- und andere Tierfelle, ferner Spalte verschiedener Fellarten verarbeitet werden, wird die Gerbung dadurch erreicht, daß die Bloßen wiederholt mit Tran gewalkt und dann der oxydierenden Wirkung der Luft ausgesetzt werden. Nach vollständiger Gerbung wird der überschüssige oxydierte Tran durch Auspressen bzw. Ausringen der in Wasser eingeweichten Felle und nachfolgendes Auswaschen mit Soda- oder Pottaschelösung entfernt, wobei in ersterem Falle der Moellon, in letzterem Weißbrühe oder der Urläuter gewonnen und aus diesem durch Zusatz von Mineralsäure der Dégras abgeschieden wird. Dann werden die Felle mit Wasser gewaschen, getrocknet und in ähnlicher Weise wie das weißgare Leder durch Stollen und Schlichten sowie durch Abreiben mit

Bimstein oder in der Schleifmaschine zugerichtet. Wenn die in diesem Zustand gelb gefärbten Leder weiß werden sollen, so werden sie, meist bei hellem Sonnenlicht gebleicht. Für manche Zwecke werden auch farbige Sämischleder hergestellt, wobei jetzt meist Teerfarbstoffe in Anwendung kommen.

Außer den bei den bisher genannten Gerbverfahren angewendeten gerbend wirkenden Stoffen werden in neuerer Zeit auch Eisenverbindungen, sowie eine Reihe künstlicher Gerbstoffe wie Formaldehyd, Chinon und synthetische gerbend wirkende Stoffe z B Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolsulfosäuren (Neradol D) oder Naphtalinsulfosäuren (Neradol ND) oder andere Kondensationsprodukte (z. B Ordoval), ferner die aus den Abfalllaugen der Zellstoffabrikation hergestellten Zellstoffauszüge sowie eine große Anzahl anderer Stoffe (s z B auch DRP. 258 992 und 258 993) zur Lederherstellung herangezogen[11])

Kombinationsgerbungen[12]) Die gerbenden Stoffe der verschiedenen Gerbverfahren werden vielfach auch in Verbindung miteinander gleichzeitig oder nacheinander angewendet. Dadurch wird ermöglicht, daß die günstigen Eigenschaften der mit den einzelnen Gerbverfahren erzeugten Leder bei der nach der Kombinationsgerbung hergestellten Lederart vereinigt werden können So werden Alaun-, Glacé- und Chromgerbung miteinander, am häufigsten aber mit der pflanzlichen Gerbung verbunden Aus einer Verbindung der pflanzlichen Gerbung mit der Alaungerbung geht das unter Verwendung von Kalb-, Schaf- und Ziegenfellen sowie Rindshäuten, Kipsen und Roßhäuten hergestellte Dongolaleder, sowie das braune Alaunleder hervor Zur Herstellung von Semichromleder wird die pflanzliche Gerbung mit der Chromgerbung vereinigt, indem pflanzlich gegerbte Schaf- und Ziegenfelle, die in großen Mengen aus Ostindien zu uns kommen, oder auch Kalbfelle, Kipse, Rindshäute oder Spalte dieser Felle nach teilweiser Entziehung des pflanzlichen Gerbstoffes mit Soda oder Borax nach dem Einbad- oder Zweibadverfahren chromgar gemacht und dann in ähnlicher Weise wie chromgares Leder zugerichtet werden In ähnlicher Weise gerbt man gewöhnlich auch das einen samtartigen Griff zeigende Samt- oder Velvetleder, bei dem die hyaline Schicht des Narbens abgeschliffen ist. Auch Glacéleder wird in neuerer Zeit unter Zuhilfenahme der Chromgerbung an Stelle der Alaungerbung hergestellt, indem Lamm- und Zickelfelle chromgar gemacht und dann mit Mehl und Eidotter behandelt werden. Hier ist noch das Fettgarleder, das Crownleder und das Rohhaut- (raw hide) Leder zu erwähnen Zur Herstellung von Fettgarleder wird die Blöße nach schwacher Gerbung mit Fichtenrindenbrühe, zur Herstellung von Crownleder unmittelbar mit einer Mischung verschiedener Fettstoffe, meist Talg und Pferdefett, bestrichen und gewalkt, das überschüssige Fett abgestoßen, getrocknet und schließlich gekrispelt. Das Rohhautleder ist nicht rohe Haut, sondern ein durch schwache verschiedenartige Gerbung, meist mit Alaun, und nachfolgende Fettung erhaltenes Erzeugnis.

Formaldehyd kommt ebenfalls nicht nur für sich, sondern in neuerer Zeit auch in Verbindung mit der pflanzlichen Gerbung und der Glacégerbung, das Chinon als Vorbereitung für die Loh- und Mineralgerbung in Anwendung Auch die synthetischen Gerbstoffe werden in der Hauptsache in Verbindung mit der Lohgerbung gerberisch verwertet

Die Zurichtung der mit der Kombinationsgerbung hergestellten Leder richtet sich außer nach dem Verwendungszweck auch nach der Gerbart des Leders, indem z B bei überwiegender Weißgerbung oder Chromgerbung die dem weißgaren oder chromgaren Leder entsprechende Zurichtung eine Rolle spielt.

Über *besondere Lederarten*, die zum Teil schon genannt sind und die sich durch die Art der verwendeten Häute und Felle (a), durch die Gerbung und Zurichtung (b) oder durch den Verwendungszweck (c) auszeichnen, s. [13]).

Aufhellung von Leder· DRP. 265 913, 275 304, *Wasserdichtmachen* von Leder: DRP. 256 580, 257 236, 258 643, 265 856, 272 534, 273 854, 286 225.

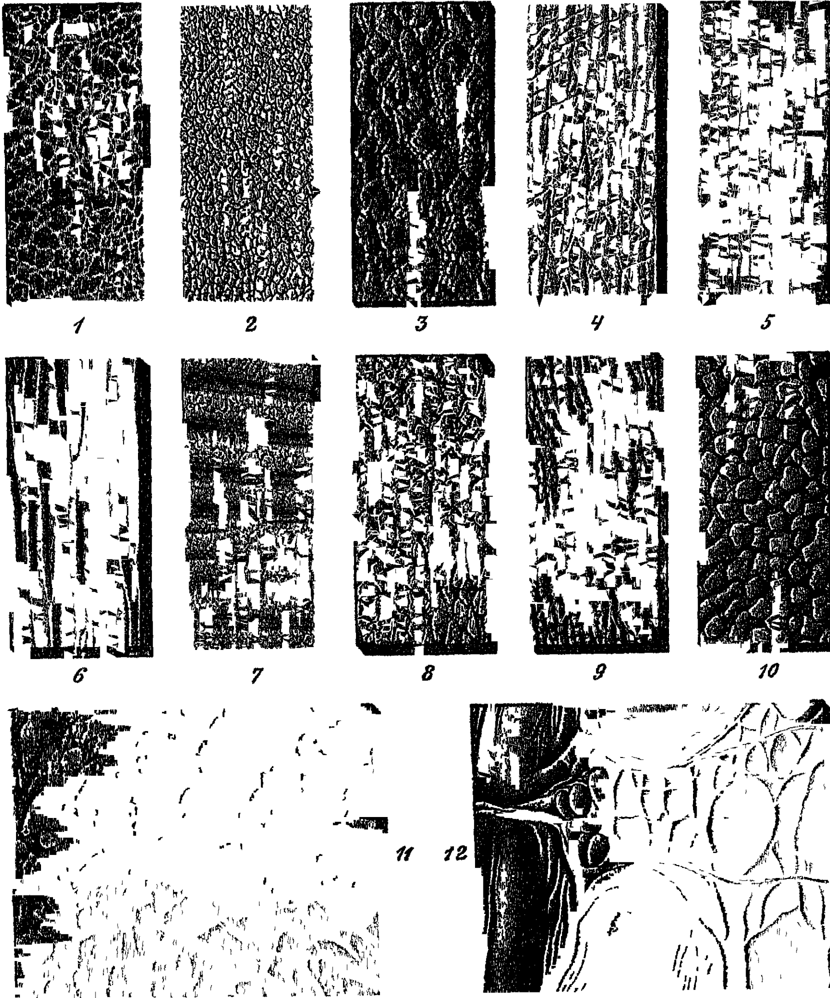
Sonstige Verbesserung von Leder: DRP. 89 964 (Härten von Chromleder) 271 843, 276 434, 276 553.

Besondere Ausstattung von Leder: Leder marmorieren: DRP. 87 905, 87 779, 114 390. Leder mit Mustern versehen: DRP. 91 600, 93 108, 94 290. Leder mit Bildern schmücken bzw. bemalen: DRP. 88 849, 123 863.

R. Lauffmann.

Künstliche Narben des Leders.

1 Lohgares Ziegenleder, Rhinozerosnarben; 2. desgleichen, kieselig gekörnt; 3. Spaltleder, 4. Chromkalbleder; 5. Boxkalf; 6. Lohgares Leder, langnarbig, longgrain; 7. Schafspaltleder, Walroßnarben; 8. Antikleder, Spalt; 9. Buchbinderleder, Roßleder;



10. Möbelleder, Spalt, Krokodilnarben, 11. desgleichen, Elefantennarben; 12 Täschner- oder Möbelleder, Spalt, Krokodilnarben.

R. Sachsse

Chemische Zusammensetzung des Leders[14]) Alle Leder enthalten die von der Haut herrührende Hautsubstanz also eiweißartige, stickstoffhaltige Stoffe, ferner Mineralstoffe, Fett und Wasser Lohgare Leder oder mit anderen organischen Stoffen gegerbte Leder enthalten außerdem noch die entsprechenden gerbenden Stoffe oder deren Umwandlungsprodukte. Bei lohgarem Leder ist der Gehalt an Gerbstoff wesentlich höher, der Gehalt an Hautsubstanz bedeutend niedriger, als bei den mineralgaren Ledern, namentlich aber bei den sämischgaren, sowie den mit künstlichen Gerbstoffen gegerbten Ledern, der Aschegehalt dagegen nur gering Die Mineralstoffe des lohgaren Leders entstammen nur zum geringen Teil der Haut und sind im übrigen bei den vorbereitenden Arbeiten (z. B Kalk beim Äschern), beim Gerben (durch die Gerbemittel und Gerbstoffauszüge) oder bei der Zurichtung (z. B. durch Appreturen) in das Leder gelangt. Ungefettete lohgare Leder enthalten nur eine geringe Menge (bis etwa 2%) Fett, das aus der Haut stammt. Bei Vacheleder, das meist schwach abgeölt wird, geht der Fettgehalt bis 3% hinauf. Bei gefetteten Ledern liegt der Fett-

gehalt über 2% und richtet sich im übrigen nach dem Grade der Fettung. Mineralgare Leder enthalten mehr Hautsubstanz, als lohgare Leder und stets wesentlich mehr Mineralstoffe, als diese. Die Mineralstoffe sind in der Hauptsache durch die bei der Gerbung verwendeten mineralischen Gerbemittel, im übrigen durch die bei dem lohgaren Leder angeführten Umstände in das Leder gelangt. Die Mineralstoffe bestehen daher im wesentlichen bei weißgarem Leder aus Tonerdeverbindungen und Kochsalz, bei chromgarem Leder aus Chromverbindungen und Alkaliverbindungen, bei eisengarem Leder aus Eisenverbindungen usw. Mit Beziehung auf den Fettgehalt gilt das gleiche wie beim lohgaren Leder. Sämischleder enthält noch mehr Hautsubstanz, als mineralgares Leder. Das Fett des Sämischleders besteht, abgesehen von der geringen Menge Hautfett aus den bei der Gerbung verwendeten Tranen oder deren Umwandlungsprodukten. Der Gehalt an Fettstoffen ist verhältnismäßig niedrig, auch sind letztere nur zum Teil an die Hautfaser gebunden, im übrigen in freier durch Fettlösungsmittel herauslösbarer Form vorhanden. Die Mineralstoffe rühren in der Hauptsache von der nach der Gerbung zur Behandlung des überschüssigen Tranes vorgenommenen Behandlung mit Lösungen kohlensaurer Alkalien her, im übrigen von der Haut und den bei der Zurichtung verwendeten Appreturen. Die mit künstlichen organischen Stoffen (Formaldehyd, Neradol usw.) allein gegerbten Leder enthalten nur verhältnismäßig wenig von diesen Stoffen oder deren Umwandlungsprodukten, andererseits viel Hautsubstanz. Der Mineralstoffgehalt ist bei derartigen Ledern höher, als bei lohgarem Leder, da z. B. bei der Herstellung von Formaldehydleder nach der Gerbung eine Nachbehandlung mit Sodalösung folgt und manche der künstlichen Gerbstoffe beträchtliche Mengen von Mineralstoffen enthalten, die daher bei der Gerbung in wesentlichen Mengen in das Leder gelangen. Für den Fettgehalt derartiger Leder gilt das gleiche, wie bei den lohgaren und mineralgaren Ledern. Die Zusammensetzung der unter gleichzeitiger oder vereinigter Anwendung der Loh- und Mineralgerbung hergestellten Leder richtet sich naturgemäß nach der Art und Menge der bei der Gerbung und Zurichtung verwendeten Stoffe. Zu berücksichtigen ist, daß der Mineralstoffgehalt der Leder durch die vielfach angewendeten Beschwerungsmittel (Baryum-, Blei-, Magnesiumverbindungen) sodann auch bei der gerberischen Verwendung von Zellstoffauszügen, die einen beträchtlichen Aschegehalt besitzen, entsprechend erhöht wird.

Der *Wassergehalt*[15]) der Leder ist je nach der Gerbart und Zurichtung verschieden und wird außerdem durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinflußt. Der durchschnittliche Wassergehalt des lufttrocknen ungefetteten lohgaren Leders (Unter- wie Oberleder) beträgt rund 18% und schwankt von durchschnittlich 15,5% in der warmen trocknen Jahreszeit bis zu rund 20,5% in der feuchten, kalten. Bei gefettetem lohgaren Leder ist der durchschnittliche Wassergehalt und auch der Unterschied im Wassergehalt während der verschiedenen Jahreszeiten und bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft geringer und unter sonst gleichen Umständen niedriger, je höher der Fettgehalt ist. Bei chromgarem Leder liegt der Wassergehalt bei ungefettetem Leder zwischen 18—28%, bei einem gefetteten Leder mit z. B. 15% Fett zwischen 17,5 und 28,5% und ist im übrigen um so niedriger, je mehr Fett das Leder enthält.

Die bei lohgaren, mineralgaren, sämischgaren usw. Ledern vorhandenen Unterschiede im Gehalt der zur Gerbung verwendeten Stoffe sind durch die verschiedene Aufnahmefähigkeit der Haut für die verschiedenen Stoffe an sich und unter den verschiedenen Bedingungen der Gerbung verursacht und haben zur Folge, daß auch die Lederausbeute d. h. die aus einer bestimmten Menge Hautsubstanz bzw. Blöße erzielte Ledermenge verschieden ist. Die höchste durchschnittliche Lederausbeute geben die lohgaren Leder, die geringste die sämischgaren Leder, während die mineralgaren Leder eine Mittelstellung einnehmen. 1 Teil Hautsubstanz liefert 2,23 Teile rheinisches Sohlleder, 2,56 Teile norddeutsches Sohlleder, 2,21 Teile Oberleder (ohne Fett), 1,70 Teile Weißgarleder und 1,51 Teile Sämischleder. Da 100 Teile Blöße durchschnittlich 25 Teile Hautsubstanz enthalten, so werden 100 Teile Blöße durchschnittlich 55,8 Teile rheinisch Sohlleder, 64,0 Teile norddeutsches Sohlleder, 55,3 Teile Oberleder (ohne Fett), 42,5 Teile weißgares Leder und 37,8 Teile sämischgares Leder ergeben[16]).

Auch verschiedene Teile derselben Haut zeigen eine verschiedene Zusammensetzung des Leders. So wurden bei den Teilen eines lohgaren Kernstückes Verschiedenheiten im Wassergehalt, in der Hautsubstanz besonders aber große Unterschiede im Fettgehalt festgestellt[17]). Ferner hat sich in der praktischen Gerberei gezeigt, daß die Ausbeute im allgemeinen bei dicken festen Häuten höher ist, als bei

dünnen bzw. loseren und bei Abfallteilen der Haut niedriger, als beim Kernstück. Die Ursache dieser Unterschiede liegt zum Teil in Verschiedenheiten im Gefüge der einzelnen Häute, sowie der Teile einer Haut, die in den Abfallteilen lockerer ist, als in den Kernteilen.

(Tabellen betr. Zusammensetzung der Leder s. S. 460 u. 461.)

Das spezifische Gewicht bewegt sich bei lohgaren Ledern zwischen 0,8—1,2, steigt dagegen bei mineralgaren und den in sonstiger Weise gegerbten Ledern kaum über 0,8. Es wird außer durch die Zusammensetzung naturgemäß auch durch das Gefüge der Haut bzw. des Leders, sowie durch dessen mechanische Bearbeitung bei der Zurichtung beeinflußt. Leder mit dichtem, festem Gefüge haben ein höheres spezifisches Gewicht, als ein lockeres, schwammiges Leder. Bei der Zurichtung stark gewalztes Leder ist ebenfalls spezifisch schwerer, als nur schwach gewalztes. Auch bei verschiedenen Ledern derselben Gerbung und Zurichtung, sowie bei Lederteilen einer Haut sind Unterschiede im spez. Gew. vorhanden[23].

Das *Gefüge* des Leders hängt in erster Linie von der Beschaffenheit der Rohhaut und ihrer Teile ab und weist auch bei guten Ledern mit Beziehung auf die Verteilung der Stoffe in der Flächenrichtung mancherlei Unterschiede auf. Bei schlecht gegerbtem oder ungenügend durchgegerbtem Leder sind auch in der Richtung des Querschnittes wesentliche Unterschiede in der stofflichen Beschaffenheit vorhanden, wobei die mittleren Schichten schwach gegerbte oder noch rohe Hautfasern enthalten. Aber auch die Beschaffenheit des Fasergewebes und der Hautfasern an sich ist je nach der Art und Beschaffenheit der verwendeten Häute und Hautteile und je nach der Ausführung der Vorarbeiten und der Art und Durchführung der Gerbung verschieden, indem ein lockeres oder dichteres Fasergewebe, gröbere oder feinere Fasern vorhanden sind. Nach W. Moeller[24] zeigt sich bei mikroskopischer Beobachtung, daß sich die Lederfaser wie in mancher anderen Hinsicht, so auch in ihrer Struktur von der Hautfaser unterscheidet und auch bei Ledern verschiedener Gerbart Unterschiede aufweist. Die lohgare Lederfaser besitzt sowohl im Querschnitt wie im Längsschnitt eine größere Ungleichmäßigkeit und bedeutend mehr feinere Faserelemente, als die chromgare, sämischgare oder formaldehydgare Lederfaser, bei denen die Fasern überwiegend und in großer Anzahl zu stärkeren Faserbündeln vereinigt sind.

Die Härte des Leders ist je nach der Lederart verschieden und kann durch Auswahl der Häute und Gerbstoffe, sowie durch die Herstellungsweise des Leders dem Verwendungszweck entsprechend angepaßt werden. Bei loh- und chromgaren Leder sind die Unterleder hart, Oberleder weich, während die übrigen Leder im allgemeinen eine Mittelstellung einnehmen. Chromgares Leder, nach dem Zweibadverfahren hergestellt, ist im allgemeinen weicher, als das nach dem Einbadverfahren erzeugte. Durch einen besonderen Grad von Weichheit zeichnen sich die Glacé- und sämischgaren Leder aus.

Das *Wärmeleitungsvermögen* ist bei chromgarem Leder und wahrscheinlich bei mineralgarem Leder überhaupt größer, als bei lohgarem Leder. Nähere Untersuchungen über diese Eigenschaft der Lederarten liegen nicht vor[25].

Die *Farbe* der ungefärbten Leder ist bei lohgaren Ledern je nach der Art der verwendeten Gerbstoffe oder Gerbstoffgemische verschieden. Leder, die ausschließlich oder überwiegend mit Eichenlohe gegerbt sind, haben die besonders geschätzte reinbraune Farbe (Lederfarbe), andere, die z. B. unter überwiegender Verwendung von Mangroven-, Quebracho- oder Mimosenrindengerbstoff hergestellt sind, eine mehr oder weniger rötliche Farbe; solche, bei denen die Gerbung in der Hauptsache mit Valonea, Myrobalanen, Sumach, Gambier erfolgte, eine helle bräunlichgelbe bis gelbliche Farbe[26]. Chromgares Leder zeigt eine blaugrüne, weißgares Leder eine weiße und glacé- und sämischgares Leder eine schwach gelbliche bis weiße Farbe.

Die Einwirkung des *Lichtes* auf die Lederfarbe besteht bei lohgaren Ledern in mehr oder weniger starken Veränderungen des Farbtones und ist je nach der Art der zur Lederherstellung verwendeten Gerbstoffe verschieden. Die mit Eichenrinden-, Fichtenrinden-, Mimosenrinden- und Quebrachogerbstoff gegerbten Leder dunkeln besonders stark nach, wobei die beiden letzteren eine starke Rotfärbung annehmen, am wenigsten verändert sich die Farbe der mit Sumach und Gambier gegerbten Leder[27]. Die Farbe lohgarer mit Anilinfarbstoffen gefärbter Leder, die mit den stärker veränderlichen Gerbstoffen gegerbt sind, kann bei der Einwirkung des Lichtes Verfärbungen zeigen, die nicht durch den Farbstoff, sondern durch den Gerbstoff verursacht sind. Chromgares Leder ist bei sachgemäßer Herstellung gegen Licht sehr beständig. Sämischgares Leder von gelblicher Farbe wird unter der Einwirkung

Zusammen-
Zusammensetzung

		Sohlleder			Halbsohlleder bzw. Brandsohlleder	
		nach rheinischem Verfahren	nach abgeändertem Verfahren	nach norddeutschem Verfahren	nach altem Verfahren	nach abgeändertem Verfahren
Wasser		18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Mineralstoffe		0,5	0,8	0,6	0,7	1,2
Fett		0,4	0,6	0,4	0,7	1,0
Durch Wasser auslaugbar	Gerbstoff	3,5	5,6	5,3	3,4	5,3
	Nichtgerbst	2,3	2,9	4,0	2,6	3,3
Ledersubstanz	Gebundener Gerbstoff	30,5	31,1	32,6	30,2	30,9
	Hautsubstanz	44,8	41,0	39,1	44,4	40,3
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Zusammen-
Zusammensetzung von chromgarem,

Chromgares Leder[19])

	Einbadverfahren %	Zweibadverfahren %
Wasser	14,3	20,1
Mineralstoffe	3,6	3,7
Fett	4,0	16,5
Hautsubstanz	78,0	59,7
	100,0	100,0
Chromoxyd	2,9	2,7
Schwefel	—	1,1

Chromoxydgehalt verschiedener chromgarer Leder

Chevreauxleder	3,2—3,9
Boxkalbleder	3,1—4,2
Schlagriemenleder	4,8—7,3
Sohlleder für Sportzwecke	4,7—7,7
Schafkid	2,5
Kalbkid	1,4—3,0

des Lichtes weiß, wovon beim Bleichen dieser Lederart Gebrauch gemacht wird. Über Lichtempfindlichkeit gefärbter Leder s. [28]).

Die Lederfaser bewirkt *Doppelbrechung* und *Polarisation* des Lichtes. Die lohgare Lederfaser zeigt im Querschnitt eine wesentlich größere Menge optisch aktiver Stoffe, als die Faser des chromgaren, sämischgaren und formaldehydgaren Leders. Bei letzteren sind die optisch aktiven Stoffe nur in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden und in der Hauptsache auf der Oberfläche der Faser abgelagert, während das Innere fast optisch leer ist[29]).

Einwirkung der Temperatur. Höhere Wärmegrade beeinträchtigen die Elastizität und Festigkeit des lohgaren und, bei Gegenwart von viel Feuchtigkeit, auch des weißgaren Leder, indem sie diese hart, mürbe und brüchig machen. Dagegen ist das chromgare Leder gegenüber der Einwirkung von Hitze sehr beständig und widerstandsfähig. Temperaturen bei und unter dem Gefrierpunkt sollen namentlich auf stark feuchte lohgare Leder infolge Dehnung und Zerreißung des Fasergewebes durch das im Innern des Leders sich bildende Eis eine schädliche Wirkung ausüben[30]).

Elektrisches Verhalten. Lohgares Leder wird als ein schlechter Leiter der Elektrizität bezeichnet. Bei anderen Lederarten sind Angaben über das elektrische Leitungsvermögen nicht vorhanden, doch dürfte sich chromgares und mineralgares Leder auch in dieser Beziehung abweichend vom lohgaren Leder verhalten. Bei lohgarem Treibriemenleder wurden bei Bewegung des Treibriemens über die Scheibe elektrische Erregungszustände (Spannungselektrizität) beobachtet[31]). Auf diesen Umstand sind manche Explosionsfälle in feuergefährlichen Betrieben z. B. in Benzinwäschereien zurückgeführt worden.

Gegen *Luft* ist sachgemäß hergestelltes Leder, namentlich mineralgares und sämischgares, sehr beständig. Bei lohgarem Leder können, namentlich bei höherer Temperatur und Gegenwart von wesentlichen Mengen von Feuchtigkeit oder alkalisch reagierenden Stoffen, Veränderungen des Gerbstoffes auftreten, die

stellung 1
lohgarer Leder[18])

Riemenleder nach altem Verfahren gegerbt, auf den ungefett Zustand berechnet	Riemenleder nach altem Verfahren gegerbt, gefettet	Oberleder: Rindleder, ungefettet	Rindleder, gefettet	Kipsleder, ungefettet	Kipsleder, gefettet	Kalbleder, ungefettet	Kalbleder, gefettet	Roßleder, ungefettet	Roßleder, gefettet
18,0	15,7	18,0	14,6	18,0	14,6	18,0	14,7	18,0	13,2
0,4	0,4	0,6	0,5	0,8	0,4	0,8	0,6	1,1	0,8
0,8	12,8	0,8	18,9	0,8	18,6	0,8	18,5	0,8	26,7
3,9	3,4	3,5	2,9	4,0	2,6	4,0	3,3	3,1	2,2
1,8	1,6	1,8	1,4	1,6	1,8	1,6	1,3	1,8	1,3
30,0	26,4	29,0	24,2	29,0	23,0	29,0	23,9	31,0	23,0
45,1	39,7	46,3	37,5	45,8	39,0	45,8	37,7	44,2	32,8
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

stellung 2
weißgarem und samischgarem Leder.

Weißgares Rindleder[20])

	absolut trocken	lufttrocken
Wasser	0,0	25,0
Mineralstoffe	21,0	15,7
Fett	0,4	0,3
Hautsubstanz	78,6	59,0
	100,0	100,0

Samischgares Leder[21])

	absolut trocken	lufttrocken
Wasser	0,0	22,0
Mineralstoffe	5,8	4,6
Fett	9,2	7,1
Hautsubstanz	85,0	62,3
	100,0	100,0
Fett in CS_2 lösl	4,0	3,1
Fett in CS_2 unlösl	5,1	4,0

mit einer Dunkelfärbung des Leders verbunden sind und auf Oxydationserscheinungen zurückgeführt werden.

Die *Aufnahme* und *Abgabe* von *Feuchtigkeit* bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft erfolgt bei Leder, besonders gleich nach dem Wechsel des Feuchtigkeitsgehaltes, sehr schnell. Der Ausgleich tritt bei Abgabe von Feuchtigkeit wesentlich schneller ein, als bei Aufnahme und bei dickerem Leder langsamer, als bei dünnerem. Die Neigung, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen wächst bei Ledern, die bis zum Feuchtigkeitsausgleich gelagert haben, bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit stärker, als bei niedriger. Bei der gleichen Luftfeuchtigkeit nimmt Chromleder eine größere Feuchtigkeitsmenge auf, als lohgares Riemenleder[32])

Beim *Einlegen in Wasser* nehmen alle Leder einen beträchtlichen Teil ihres Gewichtes (20—50%) Feuchtigkeit auf und zwar gefettete Leder im allgemeinen weniger, als ungefettete Beim Behandeln mit Wasser geht bei lohgarem Leder ein geringerer, bei den durch Schnellgerbung hergestellten Ledern ein bedeutenderer Teil von Stoffen in Lösung, die aus ungebundenem Gerbstoff und aus „Nichtgerbstoffen" bestehen. Bei chromgarem, sämischgarem Leder und Formaldehydleder ist die Menge der in der Kälte wasserlöslichen Stoffe meist sehr gering. Dagegen wird aus weißgarem Leder nach und nach der größte Teil der Salze beim Behandeln mit Wasser ausgelaugt und dadurch die Rohhaut mehr oder weniger zurückgebildet.

Von *Säuren* wirken Mineralsäuren, vielleicht auch Oxalsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur und mäßiger Konzentration, namentlich bei längerer Behandlung schädlich, indem sie das Leder mürbe und brüchig machen und dadurch die Festigkeit des Leders beeinträchtigen. Es wurde gefunden, daß Salzsäure und Schwefelsäure von Leder reichlicher aufgenommen werden, als Oxalsäure und Ameisensäure[33]). Schweflige Säure, auch in Gasform z. B. als Bestandteil unreiner Luft, kann ebenfalls einen ungünstigen Einfluß auf das Leder ausüben, indem sie bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Schwefelsäure übergeht, die dann das Leder schädigt.

Alkalien, Ammoniak, auch in Gasform, er-

zeugen bei lohgarem Leder eine dunklere Lederfarbe und wirken stärker lösend auf das Leder, als Wasser. Chromleder ist auch gegen Alkalien wesentlich widerstandsfähiger, als lohgares Leder. Beim Kochen mit Lösungen von Alkalien (z. B. schon durch 2%ige Natronlauge) werden alle Leder in zerkleinertem Zustande mehr oder weniger vollständig aufgelöst oder zerstört.

Die *Verbrennungsstoffe des Leuchtgases* wirken auf lohgares Leder, namentlich wenn dieses mit Protokatechingerbstoffen (z. B. Quebracho-, Mimosenrindengerbstoff) gegerbt ist, zerstörend, üben dagegen auf weißgares Leder und chromgares Leder keinen wesentlichen Einfluß aus[34].

Zeitliche Veränderungen des Leders. Beim Lagern findet, namentlich bei weißgarem Leder, eine festere Bindung der gerbenden Stoffe in der Haut („Altern") statt, was in einer Abnahme der wasserlöslichen Stoffe und damit einer größeren Widerstandsfähigkeit des Leders gegen Wasser, sowie in sonstiger besserer Beschaffenheit des Leders zum Ausdruck kommt. Diese Veränderungen werden auf kolloidchemische Vorgänge (Umwandlung von Sol in Gel) oder auf chemische Reaktionen (Kondensationen, Polymerisationen, Anhydridbildung) zurückgeführt. Auch die schädliche Wirkung von Mineralsäuren macht sich häufig erst nach einiger Zeit in stärkerem Maße bemerkbar.

Selbsterhitzung infolge der Lebenstätigkeit von Mikroorganismen wurde bei Ledern, die schlecht getrocknet sind, und zwar namentlich bei lohgarem, weniger bei mineralgarem und sämischgarem Leder bei Lagerung in hohen Stößen und zu feuchten Räumen beobachtet. Die Temperatur steigt dabei im Innern des Stoßes bis zur Verkohlung des Leders. Eine Entflammung findet jedoch nicht statt, so daß die Entstehung von Bränden infolge von Selbsterhitzung des Leders unwahrscheinlich ist[35].

Die *Zerreißfestigkeit*, die bei den verschiedenen Lederarten und Ledern große Unterschiede aufweist, hängt zunächst von der Beschaffenheit der Rohhäute ab, die wiederum durch Alter, Rasse, Geschlecht, Ernährung usw. des Tieres, von dem die Haut stammt, beeinflußt wird. Aber auch die einzelnen Teile der Haut zeigen schon infolge ihres verschiedenen Gefüges eine verschiedene Zerreißfestigkeit. Bei lohgarem Riemenleder wurde gefunden, daß zwar entsprechende Teile der beiden Hälften die gleiche mittlere Zerreißfestigkeit besitzen, daß diese aber im übrigen innerhalb des Kroupons schwankt und daß hierbei ganz bedeutende Unterschiede (bis zu 100%) vorhanden sind. Die höchste Zerreißfestigkeit findet sich bei einem Kroupon im allgemeinen in der vorderen Hälfte und hierbei wiederum in den vom Rücken am weitesten entfernten Bahnen, während die geringste Zerreißfestigkeit in der hinteren Hälfte und hierbei wiederum in den Teilen vorhanden ist, die aus den mittleren Teilen der Krouponhälften herrühren. Das Gerbverfahren ist bei lohgaren Ledern ohne wesentlichen Einfluß auf die Zerreißfestigkeit[36]. Bei chromgarem Leder wird die Zerreißfestigkeit durch zu satte Gerbung vermindert, durch Fettung erhöht, bei Zweibadleder durch einen stärkeren Schwefelgehalt vermindert, durch einen geringeren Schwefelgehalt anscheinend erhöht[37]. Mit zunehmendem Fettgehalt steigt die Zerreißfestigkeit bis zu einer gewissen Grenze und unabhängig vom Schmelzpunkt des Fettes[38]. Gestrecktes Riemenleder hat eine höhere Zerreißfestigkeit, als nicht gestrecktes, was sich dadurch erklärt, daß die Verlängerung beim Strecken auf Kosten des Querschnitts des Leders erfolgt. Gehämmertes Leder zeigt eine höhere Zerreißfestigkeit, als nicht gehämmertes, was mit der durch diese mechanische Bearbeitung bewirkten Verdichtung der Ledersubstanz zusammenhängt[39]. Der Feuchtigkeitsgehalt beeinflußt, wie Rudeloff bei lohgarem Riemenleder und bei Chromleder festgestellt hat, die Reißfestigkeit, indem diese mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt bis zu einer gewissen Grenze wächst[40]. Die Lagerzeit ist bei chromgarem Leder ohne Einfluß auf die Zerreißfestigkeit[41]. Bei gefettetem weißgarem Leder, bei Fettgarleder und besonders bei alaungarem Rohhautleder wurde eine noch wesentlich höhere Zerreißfestigkeit gefunden, als bei chromgarem Leder[42].

Im allgemeinen kann man annehmen, daß bei sonst gleichen Verhältnissen in Beziehung auf die Beschaffenheit der Haut und die Art der Zurichtung die Zerreißfestigkeit bei Chromleder im Durchschnitt etwa doppelt so groß ist wie bei lohgarem Leder.

Die *Ausreißfestigkeit* des lohgaren Leders zeigt für die einzelnen Teile der Haut keine Gesetzmäßigkeiten[43].

Die *Bruchfestigkeit* wurde bei Versuchen mit einem chromgaren mit Paraffin imprägnierten Chromleder sehr hoch gefunden, indem das dem Wasserdruck ausgesetzte Leder erst bei 90 atm platzte[44].

Dehnung des Leders. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Dehnbarkeit (Zügigkeit) des Leders bei weißgarem Leder, insbesondere Glacéleder, größer ist, als bei chromgarem Leder und bei lohgarem Leder

wesentlich geringer, als bei chromgarem. Eine bedeutende Zugigkeit besitzt auch das Samischleder Bei Versuchen mit lohgaren Riemenlederkernstucken[45]) wurde kein Unterschied in der Dehnbarkeit zwischen der linken und der rechten Halfte, zwischen den Stucken aus dem Halsteil und solchen aus dem Schildteil gefunden, wohl aber bei den Bahnen, die in verschiedenen Entfernungen von der Ruckenlinie geschnitten sind, indem die der Ruckenlinie am nachsten liegenden und die am weitesten davon entfernten Bahnen sich etwa gleich verhalten, sich aber weniger dehnen, als die Bahnen, die aus dem mittleren Teil der Krouponhalften geschnitten sind. Der Dehnungskoeffizient ist bei lohgaren Ledern beim Schwanzstuck der Haut großer, als am Kopfende und im Rucken am großten Die Elastizität des Leders nimmt gegen den Schwanzteil zu und ist im Ruckenteil am hochsten[46]). Lohgares Leder folgt nicht dem Hookeschen Gesetz, wonach die Dehnungen den Spannungen innerhalb gewisser Grenzen proportional sind, vielmehr nimmt die Dehnung langsamer zu, als die Spannung Leder zeigt in hohem Maß die Erscheinung der elastischen Nachwirkung Diese ist bei einmaliger Deformation bei der Belastung großer, als bei der Entlastung und um so hoher, je langer die Deformation gedauert hat Bei ofters aufeinanderfolgender Deformation ist dagegen die Nachwirkung bei der Entlastung bedeutender, als bei der Belastung[47]). Chromleder zeigt einen hoheren Elastizitätsfaktor und besitzt eine großere Elastizität, als lohgares Leder[48])

Durch die Art der Gerbung wird die Dehnung bei lohgarem Leder nicht wesentlich beeinflußt[49]) Mit zunehmendem Fettgehalt und mit sinkendem Schmelzpunkt des Fettes wächst die Dehnung[50]). Bei gestrecktem lohgarem Riemenleder ist die prozentuale Dehnung geringer, als bei nicht gestrecktem Feuchtes Leder dehnt sich bei gleicher Spannung im allgemeinen weniger, als trockenes[51])

Ausdehnung des Leders findet bei wachsendem Feuchtigkeitsgehalt statt und zwar besonders bei zunächst niedrigem Feuchtigkeitsgehalt Die Dehnung bei 10—30% Feuchtigkeit wurde bei chromgarem Leder zu 2—3%, bei lohgarem Leder zu 0,8% gefunden[57]).

Oberflachenverkleinerung unter Zunahme der Dicke der Haut findet bei deren Umwandlung in Leder statt und zwar je nach der Art der Gerbung unter sonst gleichen Umstanden in verschiedenem Maße Wenn man von drei gleichartigen Schaffellen das eine sumachgar, das andere glacégar, das dritte chromgar gerbt, so ergibt sich, daß die Fläche des glacégaren Leders am großten, die des chromgaren Leders am kleinsten ist[58]).

Biegsamkeit (Geschmeidigkeit) besitzen in besonderem Maße die glacégaren und sämischgaren Leder, sodann lohgare und chromgare Oberleder bzw. Feinleder. Aber auch das gegenuber diesen Lederarten

Zusammenstellung 3.[52])

Grubengerbung	Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg	Dehnung in Prozent	Wassergehalt %	Fettgehalt %
	(Gesamtmittel)			
nicht gestreckt, eingebrannt	2,7	52	14,2	17,0
naß „ , „	2,8	42	14,7	16,0
nicht „ , „	2,7	47	16,0	8,7
naß „ , „	3,1	39	15,1	10,3
nicht „ , „	3,0	45	14,7	15,8
naß „ , „	3,4	40	15,3	13,1
eingebrannt	3,3	39	14,1	24,6
„	2,6	43	13,3	23,0
nicht gestreckt, eingebrannt	2,9	37	15,8	9,6
„ „ , kalt geschmiert	2,7	43	16,5	4,0
naß „ , „ „	3,0	34	16,6	3,5
nicht „ , „ „	2,7	36	16,5	5,8
naß „ , „ „	3,3	38	17,6	5,8
nicht „ , „ „	2,2	37	16,5	5,8
naß „ , „ „	3,1	32	16,3	6,1
nicht „ , „ „	3,0	42	16,0	4,0
naß „ , „ „	3,2	34	16,4	4,8
nicht „ , „ „	3,3	47	15,0	12,8
naß „ , „ „	3,0	32	14,9	6,9

Gemischte Gerbung	Zerreißfestigkeit für 1 qmm Querschnitt in kg (Gesamtmittel)	Dehnung in Prozent	Wassergehalt %	Fettgehalt %
nicht gestreckt, eingebrannt	3,0	46	13,0	20,8
naß „ , „	2,8	41	12,8	21,1
nicht „ , „	2,9	42	11,3	25,2
naß „ , „	3,3	32	11,0	24,2
nicht „ , „	2,9	43	13,1	12,5
eingebrannt	3,0	41	12,6	20,9
nicht gestreckt, eingebrannt	2,8	46	11,5	19,2
naß „ , „	3,3	31	12,2	18,4
nicht „ , kalt geschmiert	2,5	35	14,5	5,1
naß „ , „ „	2,5	36	14,3	6,7
„ „ , „ „	2,7	31	12,2	7,3
nicht „ , „ „	2,4	31	13,5	6,1
naß „ , „ „	2,7	32	16,3	5,9

Zusammenstellung 4.[53])

	Gerbart	Herkunft	Zugfestigkeit kg/qcm	Bleibende Verlängerung in mm auf rund 500 mm und in Prozent: unmittelbar nach dem Bruch gemessen	Bleibende Verlängerung in mm auf rund 500 mm und in Prozent: nach rund 120 Stunden
1	Eichengrubengerbung	Ruckgratstuck	345	24,6 = 4,9%	19,2 = 3,8%
			425	17,1 = 3,4%	11,3 = 2,3%
			296	21,5 = 4,2%	14,4 = 2,9%
2	Eichengrubengerbung	Ruckgratstuck	302	18,0 = 3,6%	10,6 = 2,1%
			402	13,1 = 2,7%	8,1 = 1,6%
			297	19,5 = 3,9%	12,7 = 2,5%
3	Eichengrubengerbung	Innere Bahn zwischen Rucken- und Außenbahn	386	27,7 = 5,5%	22,5 = 4,5%
4	Eichengrubengerbung	Seitenbahn	481	9,2 = 1,8%	3,2 = 0,6%
			357	11,5 = 2,3%	7,2 = 1,4%
			292	10,2 = 2,0%	2,0 = 0,4%
7	Gemischte Gerbung	Seitenbahn	335	31,0 = 6,2%	26,0 = 5,2%
			247	31,3 = 6,3%	24,4 = 4,9%
			274	37,8 = 7,6%	30,1 = 6,0%
5	—	als Stierleder bezeich.	333	27,3 = 5,5%	17,8 = 3,6%
6	—	„ Kalbsleder „	256	23,1 = 4,6%	15,1 = 3,0%

Zusammenstellung 5.[54])

Einfluß der Gerbung- und Fettungsart	Fettgehalt %	Zerreißfestigkeit kg	Dehnung %
Gerbung mit Fichten- und Mimosenrinde	0	300	21,5
Dasselbe Leder mit Stearin eingebrannt	16,8	333	25,2
Gerbung mit Fichtenrinde und Gerbstoffauszügen	0	188	24,6
Dasselbe Leder mit Stearin gefettet	15,0	192	25,5
Mit Fichten- und Eichenrinde ausgegerbt	12,0	328	35,0
Dasselbe Leder mit Petroläther entfettet	1,5	272	31,7
Chromleder im Zweibad gegerbt, nicht gefettet	0	300	57,2
Dasselbe Leder mit Paraffin eingebrannt	4,1	340	70,0
Zweibadchromleder nur mit Seife geschmiert	2,5	340	50,0
Dasselbe Leder mit Paraffin gefettet	25,0	390	74,0
Einbadchromleder, nicht gefettet	0	242	27,8
Dasselbe Leder mit Paraffin bei 58° C eingebrannt	18,0	375	32,0
Dasselbe Leder mit Paraffin und Vaselin bei 54° C eingebrannt	18,0	380	41,5

Gerbung und Fettungsart	Fettgehalt %	Zerreißfestigkeit kg	Dehnung %	Elastizitätsfaktor %
Einbadchromleder	12,0	340	68,0	21,0
Dasselbe Leder entfettet	0	291	61,4	17,4
Einbadchromleder	9,6	500	51,4	14,0
Dasselbe Leder entfettet .	0	474	47,1	12,5
Einbad-Schlagriemenleder .	20,0	850	60,0	11,0
Dasselbe Leder entfettet	0	827	48,5	10,0

Zusammenstellung 6 [55])

	Elastizitätsmaß fur Zug $E = 1 \cdot \alpha$ kg/qcm	Proportionalitätsgrenze fur Zug δp kg/qcm	Zerreißfestigkeit K_z kg/qcm
Lohgares Leder . .	—	—	300—400
Lederriemen neu . .	1250	160	250—450
gebraucht	2250	—	—
Chromleder (Mitte der Bauchseite, Langsrichtung)	—	—	600—900

Die Zahlen unter K_z gelten fur schnelles Zerreißen Fur monatelange Belastung sinkt K_z bis auf $^2/_3$ herab E nimmt mit wachsendem δ stark zu Riemen sind aber um so weniger elastisch, je stärker sie gespannt sind

Zusammenstellung 7 [56])

	Zerreißfestigkeit kg auf 1 qcm	Dehnung %
Lohgares Leder (Grubengerbung) .	283	25
Chromleder, gut gegerbt	740	32,5
Chromleder, zu satt gegerbt. . .	234	23
Weißgares Leder, gefettet	835	38
Rothautleder (alaungares)	921	31

starre lohgare Unter- und Vacheleder zeigt eine gewisse Biegsamkeit. Riemen-, Zeug- und Blankleder nehmen mit Beziehung auf ihre Biegsamkeit eine Mittelstellung zwischen den Ober- und Unterledern ein

Lederfehler [59]) An den Ledern konnen die verschiedenartigsten fehlerhaften Erscheibungen auftreten, die in der Beschaffenheit der Rohhaut oder in den vorbereitenden Arbeiten, der Gerbung und Zurichtung oder in der Lagerung ihre Ursache haben.

Hartes, blechiges Leder wird bei ungenügender Weiche und Durchgerbung der Häute, schwammiges, loses Leder bei Verarbeitung zu lockerer Haute bzw. Hautteile, bei zu starkem Äschern, Beizen oder Schwellen erhalten. Leder, das durchgehend oder in der Narbenschicht murbe und brüchig ist, ergibt sich, wenn die Häute zum Entkalken, Schwellen, Bleichen oder beim Färben in zu starkem Maße oder in unsachgemaßer Weise mit Mineralsauren, die die Lederfaser angreifen, behandelt wurden und die uberschussige Saure nicht durch Auswaschen oder Neutralisieren unschadlich gemacht wurde, oder wenn das Leder bei zu hoher Temperatur getrocknet wurde oder sich bei der Gerbung im Faß oder beim Lagern zu stark erhitzte Ein in seiner Festigkeit, insbesondere der Zerreißfestigkeit beeinträchtigtes Leder wird auch erhalten, wenn zur Herstellung des Leders Häute oder Felle mit nicht genugend festem Gefuge oder mit Verletzungen (Schnitte, offne Engerlingslocher) oder mit wesentlichen Strukturveranderungen (vernarbte Wunden oder Engerlingslocher, starke Faulniserscheinungen usw) verwendet wurden. Ein bruchiges oder narbenbrüchiges Leder entsteht auch, wenn die Regelung des Gerbstoff- und Säuregehaltes der Bruhe nicht richtig erfolgt oder wenn das Leder zum „Fullen“ in zu starkem Maße mit Gerbstoff oder andern Stoffen nachbehandelt wurde Ein schlecht oder ungenugend durchgegerbtes Leder wird erhalten, wenn im Beginn der Gerbung zu starke oder nicht genugend geklärte Bruhen verwendet werden Im ersteren Falle wird zuerst in den Außenschichten der Haut zu viel Gerbstoff gebunden oder abgelagert, so daß weiterer Gerbstoff nicht in genugendem Maß in das Innere der Haut eindringen kann, in letzterem Falle verstopfen die unloslichen Stoffe die Poren der Haut, wodurch ebenfalls der Zutritt des Gerbstoffs in das Innere der Haut beeinträchtigt oder verhindert wird (Zugerben, Totgerben). Die un-

genügende Durchgerbung kann aber auch eine Folge von Fäulniserscheinungen im Innern der Haut oder von Zersetzungen (Verleimung) der Innenschicht der Haut infolge zu starker Erhitzung der noch nicht durchgegerbten Leder bei der Faßgerbung sein. Infolge der Veränderungen durch Fäulnis oder Verleimung wird der Gerbstoff in dieser Schicht der Haut nicht mehr gebunden. Die letztgenannten Umstände sind auch die Ursache für das sog. „Spalten" des Leders, wobei das fertige Leder sich der Fläche nach in zwei Teile spaltet. Ein weiterer Lederfehler ist „der lose Narben", der darin besteht, daß der Narben, besonders leicht beim Biegen, sich abhebt oder Falten wirft. Dieser Fehler wird auf eine ungleichmäßige nicht durchgreifende Behandlung der Häute bei den vorbereitenden Arbeiten, insbesondere beim Äschern und Beizen zurückgeführt, wobei die Narbenschicht eine andere Beschaffenheit, insbesondere Flächenausdehnung erhalten hat, wie die darunter liegende Schicht der Lederhaut. Ein anderer Narbenfehler ist der „gezogene" oder „faltige Narben", der namentlich dadurch entsteht, daß die Blöße beim Beginn der Gerbung in zu starke Gerbbrühen gebracht wurde. Die verschiedenartigen Beschädigungen des Leders haben ihre Ursache in Verletzungen der Rohhaut oder in Fäulniserscheinungen, die an dieser bereits vorhanden sind oder bei unsachgemäßer Führung der vorbereitenden Arbeiten an der Haut oder Blöße auftreten. Runde, kleine Löcher im Narben rühren von unsachgemäßer Führung der Beize her, wobei die Fäulnisgase die Narbenschicht durchbrechen. Wenn die Narbenschicht der Haut durch Fäulniserscheinungen angegriffen ist, so zeigt das Leder anstatt des gesunden glänzenden einen matten Narben. Ein glanzloser Narben entsteht auch, wenn die Blöße bei oder nach dem Äschern der Luft ausgesetzt oder hierauf mit hartem Wasser gespült wurde, wobei sich auf dem Narben eine Schicht von Kalziumkarbonat bildet. Fehlerhafte Erscheinungen, die als verschiedenartige Fleckenbildungen auftreten, können sehr verschiedene Ursachen haben. Zunächst machen sich alle äußeren sichtbaren Fehler an der Rohhaut z. B. Fäulniserscheinungen, Salzflecken, mehr oder weniger auch beim fertigen Leder bemerkbar, indem an den betreffenden Stellen die vorbereitenden Arbeiten andere Wirkungen hervorbringen, Gerbstoff, Farbstoff und Zurichtemittel in anderer Weise aufgenommen werden und auch bei der Zurichtung andere Wirkungen erhalten werden. Andere Fleckenbildungen werden bei der Gerbung hervorgerufen. Schwärzliche runde Flecken auf lohgarem Leder werden bei Verwendung von gemahlenen Gerbemitteln erhalten, die von der Mühle her Eisenteilchen enthalten, indem sich dann gerbsaures Eisen bildet. Unregelmäßige dunklere Flecken entstehen bei lohgarem Leder, wenn dieses mit trüben Brühen gegerbt wurde, wobei die unlöslichen Stoffe sich auf der Haut ablagern, und namentlich bei stark mit Gerbstoff gefülltem Leder, wenn dieses ungleichmäßig und zu stark getrocknet wurde. Bei chromgarem Leder, das nach dem Zweibadverfahren gegerbt wurde, entstehen Flecken, wenn die Häute nach dem ersteren Bad beim Lagern nicht bedeckt bleiben, sondern der Wirkung des Lichtes ausgesetzt sind. Bei gefärbten Ledern können Fleckenbildungen nicht nur durch unsachgemäße Färbung hervorgerufen sein, sondern bei lohgaren Ledern auch infolge Farbenveränderungen des Gerbstoffes sich bemerkbar machen. Häufig auftretende Lederfehler bestehen darin, daß das Leder stellenweise einen weißen mehr oder weniger kristallinischen Belag (Ausschlag) zeigt oder daß braune klebrige harzartige Tröpfchen auf der Oberfläche erscheinen (Ausharzen). Der weiße Belag besteht entweder aus Mineralstoffen (Bittersalz, Glaubersalz), die, meist zum Zwecke der Beschwerung, in das Leder gebracht wurden, oder aus hochschmelzenden Fetten bzw. Fettsäuren (Stearin) oder festen Bestandteilen nicht kältebeständiger Öle. Der harzartige Ausschlag entsteht bei Verwendung stark oxydationsfähiger Trane beim Schmieren des Leders und besteht aus Oxydationsprodukten der letzteren. Ein anderer Belag erscheint bei nicht genügend getrockneten oder in ungeeigneten feuchten Räumen gelagerten Ledern und besteht aus Schimmelpilzen. Wie die Schimmelbildung, so treten häufig auch manche andere Lederfehler z. B. das Mürbe- und Brüchigwerden durch freie Mineralsäuren, die verschiedenen Formen des Ausschlages, das Ausharzen in merklichem Maße erst während der Lagerung oder beim Gebrauch des Leders auf.

Untersuchung und Beurteilung des Leders. Die Probe für die Untersuchung wird infolge der Verschiedenheit in der physikalischen Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung verschiedener Häute einer Gerbung und der Lederteile einer Haut von mehreren Ledern und verschiedenen Teilen einer Haut, am besten vom Rücken, Hals und Bauch entnommen. Als *physikalische Prüfungen* kommen namentlich in Betracht. Die Prüfung auf

Durchgerbung, die Bestimmung der Zerreißfestigkeit und Dehnung, die Prüfung auf Abnutzung, die Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit und Wasserdurchlässigkeit, die Prüfung der Beständigkeit gegen heißes bzw. kochendes Wasser und die Bestimmung des spez. Gewichtes.[60]).

Prüfung auf Durchgerbung. Ungenügend durchgegerbtes Leder zeigt im Querschnitt in der Mitte einen mehr oder weniger breiten weißlichen oder helleren Streifen. Zur näheren Prüfung werden Lederschnitte von 1½ mm Dicke, die am besten mit dem von v. Schroder angegebenen, von Paßler verbesserten Lederschneideapparat hergestellt werden, in 30%ige Essigsäure gelegt, zwei Stunden darin liegen gelassen und mit Wasser abgespült. Schlecht durchgegerbtes Leder zeigt infolge der quellenden Wirkung der Essigsäure auf die ungegerbten Hautteile eine mehr oder weniger starke Zunahme in dem der Dicke des Leders entsprechenden Sinne. Die Lederschnitte werden dann vor einem von v. Schroder angegebenen Spaltrohr befestigt und besichtigt. Ist in der Mitte ein mehr oder weniger durchscheinender wachsgelber Streifen sichtbar, so ist das Leder schlecht oder unbefriedigend durchgegerbt.

Die *Zerreißfestigkeit* wird mit besonderen maschinellen Vorrichtungen bestimmt, z. B. mit dem Apparat von Flecken-Kirfel-Aachen, der gleichzeitig auch die Dehnung des Leders abzulesen gestattet. Die Zerreißprobe erfolgt mit einem Lederstück von bestimmter Breite und Länge, dessen durchschnittliche Dicke vorher an verschiedenen Stellen festgestellt wurde. Die Reißfestigkeit wird gewöhnlich in kg auf 1 qmm Querschnitt an der Reißstelle angegeben[61]).

Aus dem Ergebnis der Zerreißfestigkeitsprüfung dürfen bei den zahlreichen dabei mitwirkenden Umständen keine zu weitgehenden Schlüsse gezogen werden. Nach Kammerer liefert die übliche Prüfung von Riemenleder durch die Zerreißfestigkeitsprobe keinen Maßstab für die praktische Brauchbarkeit eines Leders oder eines Treibriemens im Betriebe, da hierbei nicht nur die Festigkeit maßgebend ist, sondern auch das Verhältnis der elastischen zur bleibenden Dehnung, die Fähigkeit, raschen Spannungswechsel zu ertragen, die Schmiegsamkeit usw. Vielmehr muß der Riemen auf eine Versuchsmaschine aufgelegt und in einem Dauerversuch einer so lange gesteigerten Belastung unterworfen werden, bis die bleibende Dehnung so groß wird, daß sich kein Beharrungszustand mehr einstellt[62]).

Anhaltspunkte für die Beurteilung gewinnt der Praktiker auch am Schnitt des Leders, der ein glänzendes, möglichst gleichmäßiges Aussehen zeigen soll, am „Griff" des Leders, worunter die gesamten beim Anfühlen des Leders unter leichtem Drücken, Biegen und Dehnen bemerkbaren Eigenschaften verstanden werden (weicher, molliger, milder, fester, kerniger Griff) und durch das Verhalten des Leders beim stärkeren Biegen. Lohgares Leder, namentlich Oberleder, Sattlerleder und technisches Leder soll sich auch gegen die Fleischseite biegen lassen, ohne daß es bricht oder die Narbenseite Risse zeigt. Auch Vacheleder soll ein starkes Biegen ohne zu brechen vertragen, während Sohlleder auch bei guter Beschaffenheit beim Brechen mäßige Risse zeigen kann. Ferner soll der Narben des Leders beim Biegen nach der Narbenseite sich nicht abheben oder Falten werfen. Nach dem Biegen soll das Leder möglichst wieder in seine frühere Lage zurückgehen[63]).

Prüfung auf Abnutzung. Hierfür hat L. Balderston verschiedene Vorrichtungen angegeben, wobei die Lederprobe einer abschleifenden Einwirkung, ähnlich wie bei der Gehbewegung des Fußes ausgesetzt wird. Die Abnutzung des Leders wird durch die prozentuale Gewichtsabnahme des Lederstückes zum Ausdruck gebracht[64]).

Die *Wasseraufnahmefähigkeit* wird festgestellt, indem ein gewogenes Lederstück in Wasser von gewöhnlicher Temperatur einige Zeit eingelegt, herausgenommen, oberflächlich abgetrocknet, gewogen und wieder in das Wasser zurückgebracht und das Verfahren wiederholt wird, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Die gesamte Gewichtserhöhung bildet ein Maß für die Wasseraufnahmefähigkeit des Leders.

Die *Beständigkeit gegen kochendes Wasser* wird bei Chromleder in der Weise bestimmt, daß die Fläche eines Lederstückes vor und nach dem Kochen (2 Minuten) mit Wasser gemessen wird. Je weniger das Leder hierbei zusammenschrumpft, um so größer ist seine Beständigkeit gegen kochendes Wasser.

Die *Wasserdurchlässigkeit* des Leders kann nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden, wobei das Leder z. B. dem Druck einer Wassersäule ausgesetzt und die Zeit bis zum Durchdringen der ersten Tropfen oder einer bestimmten Menge Wassers festgestellt wird[65]).

Die *Bestimmung des spez. Gewichtes* erfolgt am einfachsten unter Benutzung einer in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten mit Quecksilber gefüllten Röhre, indem der Stand des Quecksilbers vor und nach dem Eintauchen des

vorher gewogenen Lederstreifens festgestellt, hieraus dessen Volum entnommen und durch Division des Gewichtes durch das Volum das spez. Gewicht erhalten wird.

Chemische Untersuchung[86]). Das Leder wird für die Untersuchung in kleine Stucke geschnitten und wenn moglich, in einer geeigneten Muhle zu einem wolligen Pulver vermahlen.

Bei lohgarem Leder wird der Gehalt an Wasser, Asche, Fett, auswaschbaren Stoffen, Hautsubstanz und gebundenem Gerbstoff, bei chromgarem Leder der Gehalt an Wasser, Asche, Fett, Chromoxyd, Alkalien, Schwefelsäure und Chlor bestimmt. Dazu kommt die Bestimmung des Zuckers zur Prufung auf Beschwerung mit letzterem, sowie die Untersuchung auf freie Mineralsäure, wobei namentlich Schwefelsaure in Betracht kommt. Das weißgare, glacégare und samischgare Leder, bei denen Wasser und Asche, sowie abgesehen vom Sämischleder auch Fett wie bei lohgarem Leder bestimmt werden konnen, wird selten chemisch untersucht. Bei Sämischleder kann nur das ungebundene Fett unmittelbar mit Fettlosungsmitteln ausgezogen werden, wahrend das an Hautfaser gebundene Fett nach dem Verfahren von Fahrion bestimmt werden muß.

Die *Wasserbestimmung* erfolgt durch Trocknen von etwa 5 g Leder bei 100—105° bis zum gleichbleibenden Gewicht. Die Zusammensetzung des Leders wird gewohnlich auf den durchschnittlichen Wassergehalt der betreffenden Lederart umgerechnet, der bei ungefetteten lohgaren Ledern (Sohlleder, Brandsohlleder oder Vacheleder) 18% betragt, bei gefetteten lohgaren Ledern (Riemen-, Zeug-, Blank-, Geschirr- und Oberleder), wo er vom Fettgehalt abhängig ist, nach der von v. Schröder angegebenen Formel

$$W = \frac{1800\ (100 - F)}{8200 + 18\ (100 - F)}$$

berechnet werden kann, wobei W den durchschnittlichen Wassergehalt und F den Fettgehalt in der Ledertrockensubstanz bedeutet.

Der *Mineralstoffgehalt* wird durch vorsichtiges Veraschen von 5 g Leder ermittelt Der Aschengehalt schwankt bei normalen lohgaren Ledern zwischen 0,2—2,0% Ein hoherer Aschengehalt deutet auf eine Beschwerung mit Mineralstoffen hin, wobei namentlich Barium-, Blei- und Magnesiumverbindungen (Bittersalz) in Betracht kommen. Der Nachweis und die Bestimmung dieser Beschwerungsmittel erfolgt in der ublichen Weise. Bei weißgarem, chromgarem und glacégarem Leder ist der normale Aschengehalt wesentlich hoher, als bei lohgarem Leder.

Zur *Bestimmung des Fettes* werden 20 g Leder im Soxhletapparat vollig mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Der nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs verbleibende, aus Fett bestehende Ruckstand wird gewogen. Der Fettgehalt muß mit Rücksicht auf das in der Haut enthaltene natürliche Fett auch bei nicht gefetteten Ledern bestimmt werden

Zur *Bestimmung des Auswaschverlustes* bzw. des organischen Auswaschverlustes, der besonders bei lohgarem Leder in Betracht kommt, wird das entfettete und von Schwefelkohlenstoff befreite Leder nach 12 stundigem Einweichen mit Wasser in der Kochschen Flasche innerhalb 1½ bis 2 Stunden bei Zimmerwärme auf 1000 ccm ausgelaugt. Eine gemessene Menge der gegebenenfalls filtrierten Losung wird abgedampft, der Abdampfruckstand bis zum gleichbleibenden Gewicht bei 100 bis 105° getrocknet, der Trockenrückstand verascht, die Asche in Abzug gebracht und aus dem Gewichtsunterschied der organische Auswaschverlust ermittelt.

Alle Leder enthalten, wenn auch zum Teil nur geringe Mengen, bei Zimmerwärme loslicher Stoffe, die bei lohgarem Leder aus Gerbstoff und loslichen organischen und anorganischen Nichtgerbstoffen, bei weißgarem, chromgarem, sämischgarem Leder in der Hauptsache aus Mineralstoffen bestehen

Bei unbeschwerten lohgaren Ledern beträgt der Auswaschverlust bei Sohl- und Vacheleder etwa 3—20%, bei Riemenleder etwa 3—10% und bei Oberleder 3—10%. Wenn der Auswaschverlust 4—5% ubersteigt, so muß eine nähere Untersuchung der auswaschbaren Stoffe vorgenommen werden. Bei lohgaren Ledern wird zunächst der Auswaschverlust in Gerbstoff und Nichtgerbstoffe getrennt Wenn die Nichtgerbstoffe an sich hoch sind oder den Gerbstoff übersteigen, so muß eine künstliche Beschwerung mit organischen Stoffen, wobei namentlich Stärkezucker, Sirup, Melasse in Betracht kommen, angenommen werden. In solchen Fällen muß bei der Untersuchung des Auswaschverlustes in letzterem die Zuckerbestimmung ausgefuhrt werden. Einen hohen Gehalt an auswaschbaren Stoffen, insbesondere Gerbstoff, zeigen auch Leder, die mit sehr starkem Brühen ausgegerbt sind.

Die *Hautsubstanz* wird aus dem Ergebnis einer mit 0,6 g Leder ausgefuhrten Stickstoffbestimmung berechnet. Man macht dabei von der Annahme Gebrauch, daß die Hautsubstanz einen bestimmten Stick-

stoffgehalt hat und daß die übrigen Bestandteile des Leders stickstofffrei sind. Der Stickstoffgehalt der asche-, wasser- und fettfreien Hautsubstanz beträgt bei der Bloße von Rind (Kalb, Kips), Roß und Schwein 17,8% (1% N entspricht demnach 5,62% Hautsubstanz), bei der Bloße von Ziege, Hirsch und Reh 17,4% (1% N entspricht demnach 5,74% Hautsubstanz) und bei der Bloße von Schaf 17,1% (1% N entspricht demnach 5,85% Hautsubstanz) Aus 100 weniger der Summe der übrigen Bestandteile (Wasser + Asche + Fett + organischen Auswaschverlust + Hautsubstanz) ergibt sich bei lohgarem Leder der gebundene Gerbstoff. Letzterer bildet zusammen mit der Hautsubstanz die „Ledersubstanz".

Die Untersuchungsergebnisse werden in folgender Reihenfolge aufgeführt

Wasser		Gerbstoff
	organ. Auswaschverlust	Nichtgerbstoff
Asche		
		Gerbstoff
Fett	Ledersubstanz	Hautsubstanz

Unter Zugrundelegung dieser Untersuchungsergebnisse wird die Ausbeutezahl und die Durchgerbungszahl des Leders berechnet. Die Ausbeutezahl („Rendementszahl" = R) gibt an, wieviel Teile lufttrocknes Leder aus 100 Teilen Hautsubstanz hervorgegangen sind Zur Ermittlung der Ausbeutezahl hat man demnach 100 durch den Gehalt des lufttrocknen Leders an Hautsubstanz zu teilen und den erhaltenen Wert mit 100 zu vervielfältigen, also 10 000 durch den Prozentgehalt des lufttrocknen Leders an Hautsubstanz zu teilen. Aus der Ausbeutezahl kann man auf das bei der Gerbung erzielte Gewichtsergebnis schließen; je höher die Ausbeutezahl liegt, um so höher ist das Gewichtsergebnis. Die Durchgerbungszahl (D) eines Leders gibt an, wieviel Teile Gerbstoff 100 Teile Hautsubstanz gebunden hat. Sie wird ermittelt, wenn man den Gehalt des Leders an gebundenem Gerbstoff mit 100 vervielfältigt und diesen Wert durch den Gehalt an Hautsubstanz teilt.

Die *Zuckerbestimmung* erfolgt nach einem besonderen den Verhältnissen bei lohgarem Leder angepaßten Verfahren mit der nach Entfernung des Gerbstoffes mit Bleiessig, Beseitigung des überschüssigen Bleis mit Glaubersalz erhaltenen Flüssigkeit unmittelbar und, zur Ermittlung der invertierbaren Zuckerarten, mit der nach ½ stündiger Inversion dieser Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Neutralisation mit Natronlauge sich ergebenden Flüssigkeit, durch ½ stündiges Erhitzen mit Fehlingscher Lösung im siedenden Wasserbad, Filtration des Kupferoxyduls, und Reduktion des letzteren zu Kupfer. Die dem Kupfer entsprechende Zuckermenge wird aus einer für dieses Verfahren besonders aufgestellten Tabelle entnommen.

Einen geringeren Zuckergehalt (von Spuren bis zu 2%), der aus den Gerbbrühen stammt, zeigt auch einwandfreies unbeschwertes Leder. In nachweislich beschwerten Ledern wurde 2—16%, zuweilen noch mehr Zucker gefunden.

Der Nachweis und die Bestimmung freier Schwefelsäure im Leder muß besonders bei Ledern, die eine mürbe und brüchige Beschaffenheit zeigen, ausgeführt werden. Von den hierfür angegebenen Verfahren sind die meisten, da sie auf der Bestimmung des Sulfat-Ions beruhen, unter den heutigen Verhältnissen wegen der Einführung von Schwefel, Schwefelsäure- oder Sulfogruppen enthaltenden Stoffen in die Gerberei nicht mehr anwendbar, wohl aber die nachfolgend angeführten: Nach Päßler[67]) wird das Leder zur Prüfung auf freie Säure in eine Dialysierhülse gebracht, die in Wasser gehängt wird, das außerhalb der Dialysierhülse mit Kongorot gefärbt ist. Wenn auch nach zweistündigem Dialysieren keine Blaufärbung des Wassers eingetreten ist, so ist freie Säure, auch Schwefelsäure, nicht vorhanden. Zeigt das Wasser eine Blaufärbung, aber mit Bariumchlorid keine Fällung, so ist freie Schwefelsäure ebenfalls nicht zugegen. Eine eintretende Fällung ist jedoch, da sie auch von löslichen Sulfaten herrühren kann, kein sicherer Beweis für die Anwesenheit von freier Schwefelsäure In diesem Falle kann freie Schwefelsäure vielfach nach einem indirekten Verfahren festgestellt werden[68])

Die chemische Untersuchung wird nicht nur zur Feststellung der allgemeinen Zusammensetzung und der Beschwerung des Leders, sondern auch zur Ermittlung der Ursache von Lederfehlern herangezogen. So ermittelt man die Ursache der Brüchigkeit oder Narbenbrüchigkeit eines Leders in der Weise, daß man das Leder auf seinen Gehalt an freier Säure bzw Schwefelsäure und an auswaschbaren Stoffen untersucht. Wird weder freie Mineralsäure noch ein hoher Auswaschverlust gefunden, so ist der Fehler durch eine übermäßig starke Erhitzung bei der Faßgerbung, bei der Trocknung oder Lagerung des Leders verursacht. Bei der Beurteilung der Prüfungsergebnisse ist jedoch zu beachten, daß Lederfehler, die sich während des Gebrauchs des Leders zeigen, nicht immer auf eine ursprüngliche fehlerhafte Beschaffenheit des Leders zurückgeführt werden dürfen. So kann die Brüchigkeit

von gebrauchten Treibriemen auch durch Erhitzung des Leders durch Rutschen auf der Scheibe oder durch unsachgemäße Behandlung des Riemens z. B. mit säurehaltigen Schmier- oder Appreturmitteln hervorgerufen sein. Als weiteres Beispiel sei angeführt, daß das Oberleder eines gebrauchten Schuhes, das einen weißen Ausschlag von Bittersalz zeigte, ursprünglich nicht mit diesem Salz beschwert war, sondern dieses unter dem Einfluß der Ausdunstung des Fußes aus dem Schuhfutter aufgenommen hatte, das eine Appretur mit Bittersalz enthielt.

Lederhandel und Handelsüblichkeiten[69]) Der weitaus größte Teil des Leders geht aus den erzeugenden in die verarbeitenden Betriebe über und zwar entweder unmittelbar oder durch Vermittlung des Lederhandels. Dabei dienen der Absatzvermittlung auch eine Anzahl von Ledermessen namentlich in Leipzig, Frankfurt a. M., Heilbronn, Hannover, Frankfurt a. O., Ulm.

Es gibt eine große Anzahl von Ledersorten im Handel, deren Bildung unter dem Gesichtspunkte der Gerbung, Zurichtung, Verwendung, Herkunft des Felles und der Tierart, von der es abstammt, sowie unter Berücksichtigung der Größe, Stärke und Fehlerlosigkeit der Häute und Felle erfolgt ist. Die Namen der Lederarten sind, abgesehen von den Phantasienamen und einigen Lederarten, die wie Blank-, Fahl-, Glacéleder ihren Namen einer Eigenschaft verdanken, nach den gleichen Gesichtspunkten gewählt worden. Sehr verschiedenartig ist auch die Packung des Leders in Rollen, Burden, Packen und Ballen mannigfacher Art. Die Zahl der Einheiten in einer Packung ist bald unbestimmt und wird von Fall zu Fall mit Rücksicht auf das ungefähre Gewicht, das der Ballen haben soll, bemessen, bald bestimmt als Decher (= 10 Stück), Dutzend, Doppeldutzend oder Kip. Verschiedene Gebräuche bestehen auch in der Art des Aufeinanderschichtens der Häute und Felle in der Packung, sowie in dem Punkte, ob und in welcher Art das Leder dabei zusammengeschlagen wird (von den Enden, von der Seite oder in beiden Richtungen).

Die lohgaren Leder werden fast allgemein nach dem Gewicht verkauft. Einige lohgare Oberleder und Luxusleder werden ebenso wie die Leder anderer Gerbart nach Fläche oder Zählmaß gehandelt. Das Flächenmaß wird vorzugsweise bei den feinen und teuren Ledersorten angewendet, durch Meßmaschinen gemessen[70]) und heute noch in englischen Quadratfuß ausgedrückt obgleich die deutschen Meßmaschinen auch für das metrische Maß eingerichtet sind. Die Umrechnung der beiden Maße findet im Handel nach der festen Verhältniszahl 10,76 statt. Von den Zählmaßen ist am meisten das Dutzend im Gebrauch, nur wenige Sorten werden nach dem Decher (= 10 Stück) und nach 10 Dechern oder 100 Stück gehandelt. Eine gleichzeitige Berücksichtigung von Flächenverhältnis und Zahl findet beim Glacéleder statt. Hier versteht sich der Preis für 100 2-, 3- und 4 pärige Felle. Bei der Preisbemessung wird vielfach auch die Stärke des Leders berücksichtigt. Die schwächeren oder leichteren Ledersorten sind in der Regel teurer, als die stärkeren.

Verwendung des Leders im allgemeinen. Von den außerordentlich zahlreichen Verwendungszwecken für Leder seien angeführt neben Bekleidungszwecken (Fußbekleidung aller Art; Kleidung für Automobil- und Flugzeugführer, Bergleute, Handschuhe; Kopfbedeckungen und Teile davon wie Mützenschirme, Schweißleder, Gürtel, Knöpfe), die für technische Zwecke (Treibriemen, Näh- und Binderiemen, ferner z. B. Schlagriemen für Webereien; Stopfbuchsenpackungen, Manschetten, Stulpen für hydraulische Anlagen, Kompressoren, Pumpen, für Bremsvorrichtungen, als stoßmilderndes, z. B. Prelleder für Webereien, oder als schalldämpfendes Mittel, als Isoliermittel gegen Wärme, gegen Elektrizität DRP. 206 794, für Polierzwecke, für militärische Ausrüstungsgegenstände (Tornister, Patronentaschen, Reithosenbesätze, Helme), in der Sattlerei (Geschirre, Sattel, Kumt), für Wagen- insbesondere auch Automobilbau (Verdeck- und Spritzleder, Radbereifung, Pneumatikschutz DRP. 113 850, 192 617), Koffer, Möbelbezüge, Galanteriewaren, Bucheinbände, kunstgewerbliche Lederschnittarbeiten, für den Klavierbau (DRP. 203 578), zur Herstellung von Bandagen, Schläuchen, Seilen (DRP. 95 505), Peitschen, Bällen zum Fußballspiel, für chirurgische Instrumente, Fensterleder[71]).

Vor- und Nachteile der einzelnen Lederarten und -Sorten. Bei Beurteilung der Verwendbarkeit bzw. der Vor- und Nachteile eines Leders muß berücksichtigt werden, daß die Leder, namentlich die Abarten der lohgaren und chromgaren Leder, in der Hauptsache für bestimmte Zwecke hergestellt und benutzt werden und daß eine Ledereigenschaft, die für den einen Verwendungszweck erforderlich oder von Vorteil ist, für einen anderen nicht durchaus nötig oder sogar nachteilig sein kann. So müssen, wie es auch bei sachgemäß hergestellten Ledern dieser Art der Fall ist,

Leder für Schuhsohlen dick, fest und hart, solche für Oberleder weich und geschmeidig sein. Leder für Treibriemen muß fest und biegsam sein und dabei, da es hauptsächlich auf Zug beansprucht wird, eine möglichst hohe Reißfestigkeit bei geringer Dehnbarkeit besitzen. Glacéleder als Handschuhleder erfordert neben großer Weichheit und Geschmeidigkeit gerade eine besonders hohe Dehnbarkeit. Bei manchen feineren Ledern, die nicht auf Zug beansprucht werden, ist auch hohere Zerreißfestigkeit nicht so notwendig.

Lohgares Leder, das im übrigen in seinen verschiedenen Arten zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften und eine besonders vielseitige Verwendungsfähigkeit besitzt, hat den Nachteil, daß es bei Einwirkung höherer Temperatur sowie von Säuren und alkalischen Flussigkeiten, Gasen und Dämpfen (schweflige Säure, Ammoniak) leicht ungünstig verändert wird und daß seine Verwendung in Fällen, wo derartige Einwirkungen in Betracht kommen, nicht angängig oder beschränkt ist. Die Reißfestigkeit aber auch die Dehnung des lohgaren Leders ist im Durchschnitt geringer, als die des chrom- und weißgaren. Von lohgaren Ledern dient Sohlleder zur Herstellung der äußeren Sohle von kräftigem Schuhwerk, Halbsohlleder (Vacheleder), Brandsohlleder entweder zur Herstellung der äußeren Sohle für leichtes Schuhwerk (für Damen- und Kinderschuhe, für feineres Herrenschuhwerk), oder der Innensohle (Brandsohle), der Kappen und anderer Bestandteile von Schuhwaren jeder Art. Lohgares Maschinenriemenleder findet als Treibriemenleder, Geschirr- (Zeug- und Blank-)leder in der Sattlerei, im Wagenbau und für Heeresausrüstungsgegenstände ausgedehnte Verwendung. Wagenverdeckleder und Vachetten werden namentlich im Wagenbau, in der Täschnerei und als Koffer- und Möbelleder benutzt. Das Lackleder ist ein Luxusleder für das feinste Schuhwerk, für Verdecke, Geschirre, Helme und dergl. Saffian-, Marokko- und Korduanleder dienen namentlich als feines Täschner-, Buchbinder- und als Oberleder für leichtes feines Schuhwerk, auch Juchten ist ein feines Oberleder.

Das *Chromleder* zeichnet sich durch seine Beständigkeit gegenüber heißem Wasser und alkalischen Flussigkeiten und Dämpfen, sowie durch eine hohe Zerreißfestigkeit und sein geringes spez. Gewicht vor dem lohgaren Leder aus. Es eignet sich sehr gut für technische Zwecke, besonders für solche, die die Verwendung von lohgarem Leder nicht getatten. Dabei ist das geringe spez. Gewicht des Chromleders in Verbindung mit seiner hohen Zerreißfestigkeit insofern von Vorteil, als für gleiche Kraftübertragungen schmalere und leichtere Treibriemen verwendet werden können. Außer für technische Zwecke hat das Chromleder namentlich für Schuhoberleder, (Chevreauxleder, Boxkalbleder) eine ausgedehnte Verwendung gefunden und auf diesem Gebiet das lohgare Leder stark verdrängt. Ein Nachteil des Chromleders für diesen Zweck liegt in seinem geringen Wärmeleitungsvermögen, wodurch stärkeres Chromleder im Sommer Hitzegefühl, im Winter ein Gefühl der Kälte hervorruft. Aus diesem Grunde eignet sich das Chromleder nicht für derbe Schuhwaren für Touristen, Militär usw., auch nicht für Reithosenbesätze, Reitsättel usw. Die genannten Nachteile werden zum Teil auch darauf zurückgeführt, daß Chromleder zu wenig durchlässig für Luft und die Ausdünstungen des Fußes ist. Demgegenüber wird angegeben, daß Chromleder nicht nur in ungefettetem Zustande sehr porös, sondern auch in gefettetem Zustande genügend durchlässig für Luft sei. Chromleder nimmt infolge seiner porösen Beschaffenheit in ungefettetem Zustande leicht Wasser auf, wird aber bei geeigneter Fettung für Wasser undurchlässig. Ein Nachteil des Chromleders, der dessen Verwendungsfähigkeit für Sohlleder beeinträchtigt, liegt darin, daß es auf feuchtem Boden leicht schlüpfrig wird und einmal feucht geworden nur schwer wieder austrocknet. Eine wesentliche Anwendung als Sohlleder hat es daher nur für Sohlen für leichte Sportschuhe und ähnliche Zwecke gefunden. Auch zeigt Chromleder eine für die technische Bearbeitung nicht so günstige Narbenbeschaffenheit wie lohgares Leder. Das nach dem Zweibadverfahren hergestellte Chromleder hat den Nachteil, daß es infolge seines Schwefelgehaltes Metallteile, mit denen es in Verbindung steht oder in Berührung kommt, leicht schwärzt.

Weißgares Leder und besonders *Glacéleder* zeichnet sich durch große Weichheit und Dehnbarkeit aus. Das weißgare Leder hat aber den Nachteil, daß es gegen Wasser sehr unbeständig ist und unter der Einwirkung von Hitze, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit, leicht steif und brüchig wird. Weißgares Leder wird jetzt nur noch wenig hergestellt, da es durch lohgares und chromgares Leder ersetzt ist. Am meisten wird weißgares Schaf- und Ziegenleder und zwar für Futterleder und ähnliche Zwecke, selten weißgares Kalb- oder Rindsleder, letzteres für Geschirrleder, verwendet. Das Glacéleder hat die für die Herstellung von Handschuhen vor-

teilhafte Eigenschaft, daß es außerordentlich weich, geschmeidig und zügig ist.

Kidleder, das fast ganz durch Chromkalb- und Chromziegenleder verdrängt ist, wird fast ausschließlich für feineres Schuhwerk verwendet.

Sämischleder, auch *Waschleder* genannt, ist gegen Wasser sehr widerstandsfähig, läßt sich auch gut mit Seife reinigen und besitzt eine außerordentlich große Weichheit und Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit. Es wird vorzugsweise für Handschuhe, Bandagen, Reithosen und Putzleder verwendet, im übrigen aber nicht mehr so viel hergestellt wie früher, wo es auch in größerer Menge zur Herstellung von Kleidungsstücken diente.

Das mit Formaldehyd hergestellte Leder wird für manche Zwecke als Ersatz für Sämischleder verwendet.

Mit Beziehung auf die durch Kombinationsgerbung hergestellten und sonstigen Leder sei nur kurz erwähnt, daß gemäß ihren Eigenschaften braunes Alaunleder für Näh-, Binde-, Peitschen- und Schlagriemen, sowie für Treibriemen, Dongolaleder und Semichromleder für Oberleder, Fettgarleder namentlich für Näh- und Bindeniemen, Crownleder für Schlagriemen und Rohhautleder ebenfalls für technische Zwecke Verwendung findet.

Über Verwendung von Spaltleder für Treibriemen s. [72]), sowie DRP. 148 754, zur Nachahmung von Oberleder s. DRP. 225 262, 227 400, 227 401.

Verwendung von Lederabfällen. Lederabfälle, die sich bei der Lederherstellung und bei der Verarbeitung des Leders für Schuhwerk, in Sattlereien usw. ergeben, dienen unter anderem zur Herstellung von Kunstleder [73]), von Bremsschuhen, Radkränzen, Radreifen, Polierscheiben [74]), Lederschwamm [75]), hornartigen Stoffen (engl. Patent 22 644/1913), als Wärmeschutzmasse, sowie nach möglichster Entfernung des Gerbstoffes zur Leimbereitung (DRP. 103 981, 155 444, 158 732, 202 510, 235 592, 237 752, 242 246, 257 286, 259 247, 287 288), als Düngemittel bei Gewinnung des Gerbstoffes (DRP. 274 856) [76]), ferner zur Herstellung von Zyanverbindungen und Lederkohle [77]). Vielfach wird vor der Verarbeitung von Abfällen von gefettetem Leder das Fett gewonnen, das dann wieder für technische Zwecke z. B. zum Schmieren von Leder, zur Seifenherstellung Verwendung finden kann [78]).

Nachahmung verschiedener Lederarten: Krokodil- oder Alligatorleder [79]), Reptilienleder [80]), Seehundleder [81]).

Lederersatzstoffe werden in großer Zahl und unter Anwendung mannigfacher Verfahren und Stoffe aus Lederabfällen, tierischen und pflanzlichen Fasern und Vließen und Geweben aus solchen in Verbindung mit Kleb- und Füllmitteln hergestellt [82]). Auch Darmoberhaut (DRP. 163 188, 196 891, 202 074, 203 585, 258 644), sowie aus Bakterien gebildete Häute (DRP. 297 189, 302 329) finden zur Herstellung von Lederersatz Verwendung [83]).

Einfuhr, Ausfuhr, Veredlungsverkehr. Während die Einfuhr keine regelmäßige Entwicklung zeigt, ist die Ausfuhr seit dem Jahre 1873 stetig und beträchtlich, bis 1913 um rund das Fünffache, gestiegen. Dabei ist seit dem Jahre 1876 stetig ein Ausfuhrüberschuß zu verzeichnen, der sich seitdem ebenfalls beständig und in einem der Ausfuhrbewegung entsprechenden Maße erhöht hat. Im Jahr 1913 betrug der Ausfuhrüberschuß 157 678 dz im Werte von 170 144 000 M. Dabei überstieg die Ausfuhr die Einfuhr bei Sohlleder, Geschirr-, Möbelleder, Roßleder, Oberleder, Glacéleder, zugerichteten Schaf- und Ziegenledern und bei Lackleder, während es bei Riemenleder und den nicht zugerichteten Schaf- und Ziegenledern umgekehrt war. Eine große Rolle spielt in der Lederindustrie der Veredlungsverkehr. So werden die in beträchtlichen Mengen, namentlich aus Britisch-Indien zu uns eingeführten unzugerichteten Schaf- und Ziegenleder besonders in einigen Gegenden (namentlich in Kirn a. Nahe, Offenbach und im Taunus) zugerichtet, wobei es sich also um eine Veredlungsindustrie handelte.

Die steigenden Zahlen für die Ausfuhr und den Ausfuhrüberschuß lassen in Verbindung mit der wachsenden Einfuhr von Häuten und Fellen sowie von pflanzlichen Gerbstoffen, auf eine ganz bedeutende Entwicklung der deutschen Lederindustrie in den letzten Jahrzehnten schließen.

Zusammenstellung 8.
Ein- und Ausfuhr von Leder.

Jahr	Einfuhr dz	Ausfuhr dz	Unterschied dz
1873	52 979	48 480	4 499
1876	57 526	61 670	4 144
1879	84 948	66 370	18 578
1882	36 386	74 486	38 100
1885	40 064	67 824	21 760
1888	53 697	72 150	18 453
1891	51 875	78 247	26 372
1894	51 086	84 029	32 943
1897	64 796	105 225	40 429
1900	53 110	121 631	68 521
1903	43 442	140 481	97 039
1906	51 519	160 972	109 453
1909	40 516	199 953	159 437
1911	42 550	240 430	197 880
1913	92 279	247 957	157 678

Zusammenstellung 9.

Einfuhr und Ausfuhr von Leder im Jahre 1913.

	Einfuhr Menge (in dz)	Einfuhr Wert in 1000 M	Ausfuhr Menge (in dz)	Ausfuhr Wert in 1000 M
Oberleder	1 101	606	100 381	114 422
Sohlleder	11 654	3 321	63 382	14 425
Treibriemenleder	10 568	4 650	3 122	1 343
Geschirr-, Mobel-, Portefeuille-, Buchbinder- usw. Leder, Schweinsleder	1 940	1 397	13 884	10 998
Glacéleder	176	334	7 069	12 159
Sämischleder	129	323	802	1 614
Ziegen- und Schafleder	16 489	21 169	26 738	40 519
Lackleder	805	1 111	28 285	43 759
Halb- oder ganz gare unzugerichtete Schaf- und Ziegenfelle	45 707	33 112	1 214	473
Häute von Fischen und Kriechtieren	112	237	22	88
Künstliches Leder aus Lederabfällen	1 327	199	2 109	317

Bedarf an Roh- und Hilfsstoffen, Lederproduktion und Lederverbrauch[84]) Im Jahre 1910 betrug nach den Ergebnissen der Produktionserhebung fur die Lederindustrie der Verbrauch der deutschen Lederindustrie an Häuten und Fellen rund 1 318 000 kg im Werte von rund 452 Mil. M., der Wert der verbrauchten Gerb- und Hilfsstoffe 64 947 000 M., der Gesamtwert der Jahreserzeugung an Leder 656 507 000 M. Daneben wurden gewonnen für 6 243 000 M. Leimleder, 2 889 000 M Haare, 8 030 000 M. Wolle, 362 000 M Horner und 1 289 000 M. sonstige Nebenerzeugnisse.

Zusammenstellung 10.[84])

Menge und Wert des Leders der Jahresproduktion der deutschen Lederindustrie im Jahre 1910.

(Menge in 1000 kg, Wert in 1000 M.)

		lohgar (pflanzl. Gerbung)	chromgar (rein und kombiniert	weißgar	sämischgar, fettgar und anderes
Lackleder	Menge	3 592	679 938	—	—
	Wert	37 562	11 248	—	—
Sohl-, Vache- und Brandsohlleder	Menge	70 199	530	11	einschl. des fettgaren Leders
	Wert	191 964	2 688	31	
Oberleder	Menge	14 656	14 876	131	1
	Wert	63 464	192 029	1 316	19
Geschirr-, Sattler-, Wagen-, Polster-, Möbel-, Taschenleder	Menge	9 006	24	144	52
	Wert	40 327	96	471	194
Leder für technische Zwecke	Menge	6 997	506	41	582
	Wert	28 887	2 472	226	2 307
Handschuhleder	Menge	.	einschl d. pflanzl. gegerbten Leders	1 762	134
	Wert	.		22 971	2 113
Feinleder	Menge	1 838	25	121	0,4
	Wert	21 474	270	1 163	8
Gegerbte Spalte jeder Art und Abfälle	Menge	13 956	379	3	30
	Wert	23 799	685	5	62
Anderes Leder, wie Pergament und Trommelleder, Hosenleder und Leder, dessen Verwendungszwecke im einzelnen nicht angegeben werden konnten	Menge	—	—	—	—
	Wert	8 101	210	215	215

Aus der Zusammenstellung über die Lederproduktion geht hervor, daß von der erzeugten Ledermenge der bei weitem größte Teil, rund 80%, auf Leder für Bekleidungszwecke und zwar abgesehen von der verhältnismäßig geringen Menge Handschuhleder, auf Leder für Schuhwaren, der Rest in der Hauptsache auf Geschirr-, Sattler- usw. Leder, technische Leder und Lackleder entfällt.

Durchschnittspreise von Leder für Oktober 1898—1913.
(Preis für 100 kg in Mark, bei Chromleder für einen engl Quadratfuß in Mark.)

		1899	1901	1903	1905	1907	1909	1911	1913
lohgares Leder	Sohlleder	229	223	238	250	298	279	279	333
	Brandsohlleder	197	192	207	230	256	220	212	300
	Vacheleder	218	221	239	248	332	323	275	335
	Fahlleder	275	295	300	350	385	385	375	590
	Roßschuhleder	385	380	402	408	422	375	365	400
	Geschirrleder	265	252	288	282	340	338	338	427
	Riemenleder	360	360	345	375	410	408	420	450
weißgares Leder		175	185	205	215	290	255	280	—
chromgares Leder	Boxkalb	—	—	—	—	—	1,15	1,15	1,23
	Chevreaux	—	—	—	—	—	1,20	1,20	1,22

Literatur:

1. Borgmann-Krahner, Die Unterlederfabrikation, Berlin 1904; Die Oberlederfabrikation, Berlin 1905 Borgmann, Die Feinlederfabrikation, Berlin 1901. L. Hoffmanns, Die Herstellung des lohgaren Leders, Weimar 1903 J. Jettmar, Praxis u. Theorie der Ledererzeugung, Berlin 1901 S. Kas, Lehrb. d Lohgerberei, Weimar 1891 H Kronlein, Die Lederfabrikation, Hannover R Steyer, Die verschiedenen Gerbverfahren und Gerbereirezepte, Berlin 1904.
2. Borgmann, Die Chromgerbung, Berlin 1902. J. Jettmar, Handb d Chromgerbung, Leipzig 1913. W. Eitner, Der Gerber **1906,** Nr. 768—775, **1907,** Nr. 776.
3. F Wiener, Die Weißgerberei, Samischgerberei und Pergamentfabrikation, Wien 1877. Ledertechn. Rdsch **1914,** 25 (Weißgerberei) P. Cubaeus, Die Kurschnerei, Leipzig.
4. F. Wiener, Die Weißgerberei, Sämischgerberei u. Pergamentfabrikation
5. Jettmar, Moderne Gerbmethoden, Wien 1913. Kombinationsgerbungen der Loh-, Weiß- und Samischgerberei, Berlin 1914 Ders., Ledertechn. Rdsch. **1913,** 353.
6. v. Schroder u. Päßler, Dingl. Journ. **284,** Heft 11 u. 12 (1892) v. Schroder, Gerbereichemie, Berlin 1898
7. E. Stiasny, Collegium **1908,** 136.
8. Procter u. Wilson, Journ Am. Leath. Chem Assoc. **1917,** 76
9. W Möller, Collegium **1916,** 316.
10. W. Fahrion, Collegium **1910,** 100.
11. S. Literatur unter 5. Ferner Handwörterbuch der Werkstoffe unter „Gerbstoffe".
12. S. Literatur unter 5.
13. a) Schweinsleder: Ledertechn. Rdsch. **1909,** 105; **1911,** 237. Jettmar, Bortechnika **1917,** Nr. 5—7. Wildschweinsleder. Ledertechn. Rdsch **1915,** 101. Hundeleder, Dtsch. Gerberztg. **1903,** Nr 117; **1908,** Nr. 80. Der Gerber **1917,** 321. Kaninchenleder: Ledertechn. Rdsch. **1914,** 2 Der Gerber **1917,** 225. Ziegenfelle, Kaninchenfelle, Hasenfelle, Katzenfelle, Ledertechn. Rdsch **1909,** 299. Känguruhleder: Der Gerber **1904,** 97. Seehundleder: Dtsch Gerberztg **1903,** Nr. 64; **1908,** Nr. 176. Reptilienleder: Der Gerber **1913,** 15. b) Danisch-, Schwedischleder. Ledertechn. Rdsch. **1911,** 60 Wiener, Die Weißgerberei usw. S. 507. Chairleder. Der Gerber **1897,** 16, 29. Nappaleder: Ledertechn. Rdsch. **1909,** 121 Saffianleder., Korduanleder Wiener, Die Weißgerberei usw. S. 506 u. 507. Samt- und Pluschleder: Ledertechn. Rdsch. **1912,** 308. Antikleder: Ledertechn. Rdsch. **1909,** 209. Crownleder: Ledertechn. Rdsch **1911,** 100. Rohhaut-(Rawhide)-Leder: Ledertechn Rdsch. **1911,** 177. Chagrin- u. Chagrinleder: Wiener, Weißgerberei, S. 509. Japanleder: Der Gerber **1907,** 337, Ledertechn. Rdsch. **1913,** 299. c) Leder für Kleiderzwecke: Der Gerber **1906,** 123 und Fortsetzungen. Klavierleder: Jettmar, Kombinationsgerbungen S. 169—171 Leder für Radbereifungen, Pneumatikschutz usw.: Der Gerber **1904,** 128, 161; **1911,** 15. Dtsch. Gerberztg. **1907,** Nr. 264; **1908,** 241; Ledertechn. Rdsch. **1911,** 28; **1915,** 169 u. 307. Pollerleder: Der Gerber **1908,** 263. Näh- und Binderiemenleder. Der Gerber **1909,** 1. Ledertechn. Rdsch. **1910,** 347; **1911,** 137; **1912,** 209; **1915,** 129. Schlagriemenleder: Ledertechn. Rdsch. **1911,** 249. Haarschlagriemenleder: Ledertechn. Rdschau **1909,** 115. Tornisterkalbfelle: Kauschke, Der Gerber **1915,** 213.
14. S. Paßler, Die Verfahren zur Unters. des lohgaren u. des chromgaren Leders. Selbstverlag des Verf. Freiberg i. S. 1912.

Grasser, Handb. für Gerbereichemische Laboratorien, S. 361—367.
15. v. Schröder, Dingl. Journ. 1894, Nr 6—8. Ders., Gerbereichemie S. 548
16 Ders., Gerbereichemie S. 632.
17. J Päßler, Ledertechn. Rdsch. 1912, 185. Jablonsky, Ledertechn. Rdsch 1912, 281.
18. S. auch J. Päßler, Die Untersuchungsverfahren des lohgaren und des chromgaren Leders, S. 45—50 Bartels, Dingl. Journ. 305, 65.
19. Jettmar, Handb. d Chromgerbung, S. 128—132.
20. v. Schröder, Gerbereichemie S 631. S. auch Jean, Collegium 1906, 346.
21. v. Schröder, Gerbereichemie S 630.
22. Jettmar, Der Gerber 1916, 342, 343.
23. Päßler, Ledertechn. Rdsch. 1912, 186.
24. Möller, Collegium 1916, 354.
25. Jettmar, Handbuch der Chromgerbung, S. 122.
26. u. 27. S. auch Handwörterbuch der Werkstoffe unter „Gerbstoffe"
28. Lamb, Collegium 1904, S. 133.
29. Möller, Collegium 1916, 354. S. auch Jablonsky, Mitteilungen des Verbandes der Leder-Treibriemenfabrikanten Deutschlands 1911. Sonderbeilage.
30. Ledertechn Rdsch. 1915, 53.
31. M. Richter, S. Pharm. Zentralhalle 1908, 396.
32. Rudeloff, Mitteil. des Kgl. Materialprüfungsamtes, 22. Jahrg. 1904, 47. S. auch Leather World 1917, 268. Ref Collegium 1918, 60.
33. C. Lamb und W. Lamb, Collegium 1907, 339.
34. C. Lamb, Collegium 1908, 400. S. auch Loubier, Collegium 1910, 473.
35. W. Eitner, Der Gerber 1917, 49.
36. Päßler, Collegium 1909, 45. S. a. Jablonsky, Mitteil. des Verbandes d. Ledertreibriemenfabrikanten Deutschlands 1914, 9, und Nicolaidat, Le Cuir, 1909, 110.
37. S. Jettmar, Handbuch der Chromgerbung S. 119 u. 126.
38. Kohnstein, Collegium 1910, 291.
39. Nicolardat a. a. O.
0. Rudeloff a. a. O. S. 47
1. Päßler, Collegium 1907, 368.
2. Jettmar, Chromgerbung S. 124 u. 125.
3. Päßler, Collegium 1909, 56.
4. Jettmar, Chromgerbung S. 127.
5. Päßler, Collegium 1909, 56.
6. Lederprüfungen der Materialprüfungskommission an der Technischen Hochschule in Stuttgart. Deutsche Gerberztg 1903, Nr. 74—86.
7. Fricke, Inaug. Diss. Göttingen 1902.
8. Jettmar, Chromgerbung S. 124—126
9. Päßler, Collegium 1909, 57, sowie Jablonsky a. a O.
0. Kohnstein, Collegium 1910, 291.
1. Rudeloff a. a. O. S. 47.
2. Päßler, Collegium 1909, 87, 88.
3 Nach Lederprüfungen der Materialprüfungskommission an der Technischen Hochschule in Stuttgart. Dtsch. Gerberztg. 1903, Nr. 74—86.
54. Kohnstein, Collegium 1910, 287.
55. Nach „Hütte" des Ingenieurs Taschenbuch, Bd I, S. 501 und 502 Berlin 1905.
56 W Eitner, Nach Jettmar, Chromgerbung S 125.
57. Rudeloff, a a. O S 47
58. Jettmar, Chromgerbung S 118.
59. Päßler, Dtsch Gerberztg 1903, Nr 104 bis 106. Ledertechn Rdsch. 1909, 281; Kohnstein, 1913, 17, 1916, 153; Eitner, Der Gerber, 1903 S 187; 1904 S 2, 17, 65, 173, Jettmar, Chromgerbung, 1913 S. 527—536.
60 Ders, Collegium 1909, 45. Der Ledertreibriemen und seine Fabrikation. Union Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin 1911. G Grasser, Handb. f gerbereichemische Laboratorien S 352—359.
61 Collegium 1909, 45
62 Kammerer, Versuche mit Riemen- und Seiltrieben Heft 56 u. 57 der Mitteil. von Forschungsarbeiten aus dem Gebiete des Ingenieurwesens. Berlin 1908 S. 128 S. auch Collegium 1909, 64
63 Ledertechn. Rdsch 1917, 202
64. L. Balderston, Journ Amer. Leath. Chem. Assoc 1917, 429, 498 u. 523. S auch Lauffmann, Kunststoffe 1918, 85
65 Gayley, Journ Amer. Leath. Chem. Assoc. 1916, 36. Thuau u Korsak, Collegium 1910, S. 229. Nihoul, Journ. Amer Leath Chem. Assoc. 1916, 514.
66. Päßler, Die Untersuchungsverfahren des lohgaren und chromgaren Leders Lauffmann, Ledertechn Rdsch. 1915, 161. G. Grasser, Handb f. gerbereichemische Laboratorien S 329—351.
67. Päßler, Collegium 1914, 126, 515 u. 567
68. Lauffmann, Ledertechn Rdsch. 1915, 145.
69. H. Hanisch, Deutschlands Produktion und Lederhandel. Tübingen 1905, S 36 bis 52, 77—106
70. Ledertechn. Rdsch. 1911, 273.
71. S. auch Literatur unter 13; über Klavierleder s. Jettmar, Kombinationsgerbungen S. 169—171.
72. Kubler, Ledertechn Rdsch. 1916, 125. Frommeyer, Mitteil. des Verbandes der Treibriemenfabrikanten Deutschlands 1916, 75
73. Durst, Kunststoffe 1912, 101; Kausch, ebd. 1914, 87; Lauffmann, ebd. 1916, 41 u. 273; Pooth, ebd. 1917, 273.
74. Jahr, Z. f. Abfallverwertung 1916, 43. Ders., Kunststoffe 1918, 157.
75. Collegium 1914, 721.
76. Schiffkorn, Der Gerber 1916, 118 u. 230.
77. Dtsch. Gerberztg. 1899, Nr. 82.
78. Ledertechn. Rdsch. 1914, 291; 1915, 333; Miksch, Kunststoffe 1915, 147 u. 161.
79. Ledertechn Rdsch. 1910, 259. Dtsch. Gerberztg. 1902, Nr. 26, 27.
80. Der Gerber 1913, 15.
81. Deutsche Gerberztg. 1908, Nr. 176. Über Nachahmung und Ausschmückung natürlichen und künstlichen Leders siehe ferner Miksch, Kunststoffe 1915, 78;

Buschhuter, Ztschr. ges. Textilind. **1914,** 783 u 797, **1915,** 4.
82. S. Literatur unter 73
83. S Handwörterbuch der Werkstoffe unter „Häute und Felle".
84. S Mitteil des Verbandes der Ledertreibriemenfabrikanten Deutschlands **1913,** 180
R Lauffmann.

Lederfärberei s. Farbstoffe III.
Lederfett s Fette II, C, 7, II, D.
Lederkitte s. Kitte 10b, 11.

Legierungen. Einteilung Für die Einteilung der Metall-Legierungen sind folgende Gesichtspunkte maßgebend.

Die Legierungen des Eisens sind unter „Eisen und Stahl" behandelt, da sie organisch zu diesem Abschnitt gehören. Hierzu gehören auch die Legierungen, die neben einem Eisengehalt einen verhältnismäßig sehr hohen Gehalt an gewissen Metallen besitzen, die zur Herstellung von Stählen dienen (Nickel, Mangan, Chrom usw)

Die Legierungen des Quecksilbers (Amalgame) sind bei Quecksilber behandelt

Die nachstehend behandelten Legierungen sind nach folgendem aus praktischen Erwägungen sich ergebenden Schema eingeteilt.

I. Legierungen des Kupfers,
a) auf der Grundlage Zinn-Kupfer (Bronzen im engeren Sinne, Rotguß, Spezialbronzen) S. 476,
b) auf der Grundlage Zink-Kupfer (Tombak, Messing, Gelbguß, Hartlote. Spezial-legierungen) S 487,
c) sonstige Kupferlegierungen (Aluminium-Kupfer, Mangan-Kupfer usw.) S. 499
II. a) Legierungen des Nickels, insbesondere die neusilberartigen Legierungen, S 505
b) Legierungen des Kobalts, S. 511
III. Legierungen des Aluminiums, S 511
IV. Legierungen des Magnesiums (Leichtmetall-Legierungen) S. 520.
V Legierungen des Bleis und des Zinns (Weißmetalle, Weichlote, Letternmetalle, Britanniametall) sowie die leicht schmelzbaren Legierungen (Blei-Zinn-Wismut-Kadmium-Legierungen) S. 520
VI Legierungen des Zinks, S. 534
VII Legierungen des Kadmiums S. 537.
VIII. Legierungen der Edelmetalle s. d.
IX Legierungen des Eisens, s. Eisen bis. V.

Die einzelnen Legierungen sind immer zu finden bei dem Metall, das die Hauptmenge der Legierung ausmacht, eine Ausnahme machen nur die Legierungen aus Kupfer und Nickel, die alle, auch wenn der Kupfergehalt den Nickelgehalt überwiegt, unter den Nickellegierungen zu finden sind, da der ganze Charakter dieser Legierungen auch bei geringeren Nickelgehalten doch durch dieses Metall und nicht durch Kupfer bestimmt wird

Die Benennung der Legierungen ist — soweit nicht in der Technik eingeführte bekannte Spezialnamen für sie vorlagen — so erfolgt, daß bei mehr als zwei Komponenten das die Hauptmenge der Legierung ausmachende Metall an letzter, das in geringster Menge vorhandene an erster Stelle steht. Z B. wird eine Legierung aus

91 % Aluminium
8 % Zink
1 % Kupfer

als Kupfer-Zink-Aluminiumlegierung bezeichnet, eine solche aus

57 % Kupfer
42 % Zink
1 % Nickel

als Nickel-Zink-Kupferlegierung (oder Nickel-Messing)

I. Legierungen des Kupfers.

a) Auf der Grundlage Zinn-Kupfer.

1. **Bronze** (franz. und engl.. bronze) Unter Bronzen im eigentlichen Sinne sind zu verstehen Legierungen auf der Grundlage Kupfer-Zinn mit mindestens 65—70 % (meist mit über 75 %) Kupfer, und zwar sowohl Legierungen, die neben diesem Kupfergehalt nur Zinn enthalten, als auch solche, in denen ein Teil des Zinns durch andere Metalle — in Frage kommen Blei und Zink — ersetzt ist, und endlich solche, in denen außer den genannten Metallen noch ein spezieller Zusatz (Phosphor, Mangan) vorhanden ist In der Praxis werden nicht ganz folgerichtig auch noch viele andere Legierungen als Bronzen bezeichnet, diese sind am Schluß genannt, unter Hinweis auf die Legierungsgruppe, unter der sie näher besprochen sind[1]).

Im Nachfolgenden werden behandelt:
1 Die allgemeinen Eigenschaften der reinen Kupfer-Zinnbronzen sowie solcher mit Blei- bzw. Zinkzusatz.
2. Die einzelnen technischen Bronzen.

Konstitution. Bronzen sind Legierungen aus Kupfer und Zinn, die entweder nur aus diesen beiden Metallen bestehen oder noch Zusätze von Zink, Blei, Phosphor, seltener auch von Mangan, Silizium haben. Geringe, nicht beabsichtigte weitere Beimengungen sind auf Verunreinigungen der Ausgangsmetalle zurückzuführen (kleine Mengen von Arsen, Antimon, Eisen u. a.) sie sollen möglichst gering sein.

Struktur. Abb 1 zeigt das Erstarrungsdiagramm der Kupfer-Zinnlegierungen, es interessiert nur der Teil bis zu 35% Zinn Danach bestehen die Legierungen bis zu etwa 13% Zinn aus einheitlichen Mischkristallen, von 13—28% Zinn liegen zwei Gefügebestandteile, darüber hinaus wieder nur einer vor. Die Gefügebilder sind meist infolge unvoll-

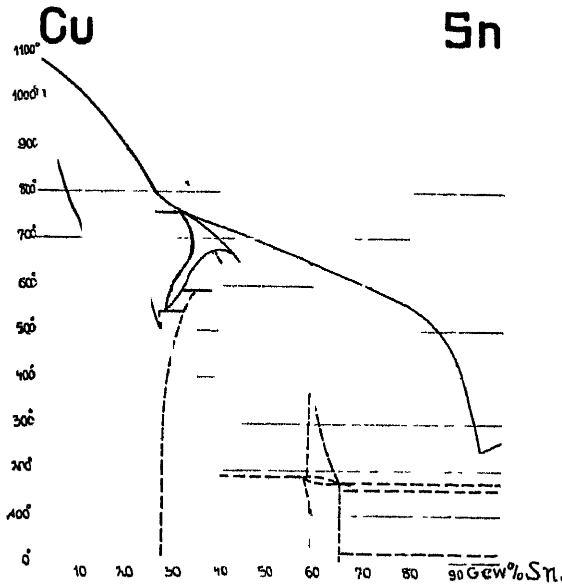


Abb. 1.

kommener Gleichgewichtszustände komplizierter.

Bei den Bronzen bis zu 13% Zinngehalt gehen im festen Zustand keine Umwandlungen vor sich, bei denen mit höherem Zinngehalt treten beim Erhitzen über 500° besondere Umwandlungen auf[2])

Die *Schmelzintervalle* ergeben sich aus dem Erstarrungsdiagramm, nachstehend sind einige angegeben:

Kupfer % .	100	95	90	85	80	70
Zinn % . . .	—	5	10	15	20	30
Schmelzintervall . .	1084°	920—1050°	800—1000°	790—915°	790—820°	745—760°

Die *Dichte* der Bronzen liegt im Mittel bei 8,75, gegenüber den Ausgangsmetallen Kupfer und Zinn zeigen die Legierungen also eine Verdichtung, die besonders groß ist bei hohem Zinngehalt[3]).

Die lineare *Ausdehnung durch Wärme* ist im Mittel (bei 40°) 0,00001782[3])

Die *spezif. Wärme* ist im Mittel 0,0862[3]).

In *mechanischer* Hinsicht übt der Zusatz des Zinns eine stark härtende Wirkung auf das Kupfer aus.

Der *Elastizitätsmodul* der Bronze ist im Mittel 9000 kg/qmm.

Der Widerstand gegen *Deformation* wächst mit dem Zinngehalt; bei normaler Temperatur reckbar sind Bronzen nur bis zu etwa 5% Zinn, und zwar um so schwerer, je hoher der Zinngehalt ist. Von 5—15% Zinngehalt sind die Bronzen nur in Rotglut reckbar, darüber hinaus bis zu 25% Zinn gibt es eine Reckbarkeit nur in dunkler Rotglut, oberhalb 25% Zinn ist das Material spröde.

Elastizitäts- und *Bruchgrenze* wachsen mit steigendem Zinngehalt bis zu einer Grenze von etwa 17% Zinn, wo ein Maximum erreicht wird, darüber hinaus fällt die Festigkeit schnell ab. Über den Verlauf der Bruchgrenze beim Zerreißversuch gibt die nachfolgende Tabelle und die Abb. 2 Aufschluß[4]).

Kupfer %	100	96	94	90	85	80	75	70
Zinn %	—	4	6	10	15	20	25	30
Zerreißfestigkeit kg/qmm nach Shepherd u Upton	15	21	25	31	35	34	15	10

Das Maximum der Zerreißfestigkeit liegt etwa bei 18% Zinn

Ermittlungen der Festigkeit durch Reason ergaben durchweg geringere Werte

für die Zerreißfestigkeit, was an der Art des Gießens und der Behandlung der Proben liegen dürfte; die oben angegebenen Zahlen nach Shepherd und Upton beziehen sich auf Rohguß.

Die Elastizitätsgrenze verläuft ähnlich wie die Zerreißfestigkeit, nähert sich aber dieser mit steigendem Zinngehalt immer mehr (wachsende Sprödigkeit!), um bei etwa 25 % Zinn mit ihr zusammenzufallen.

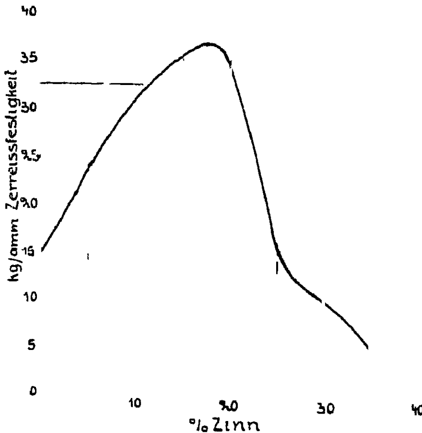


Abb 2.

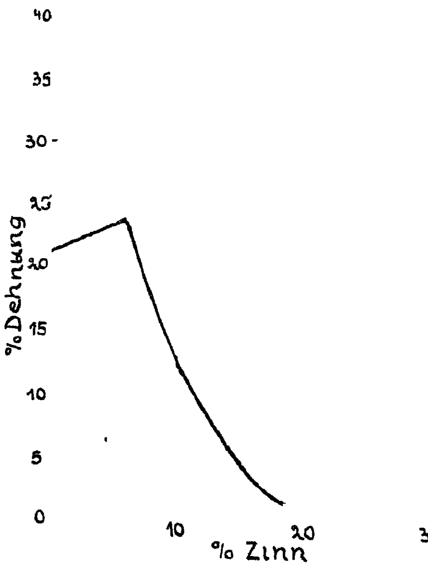
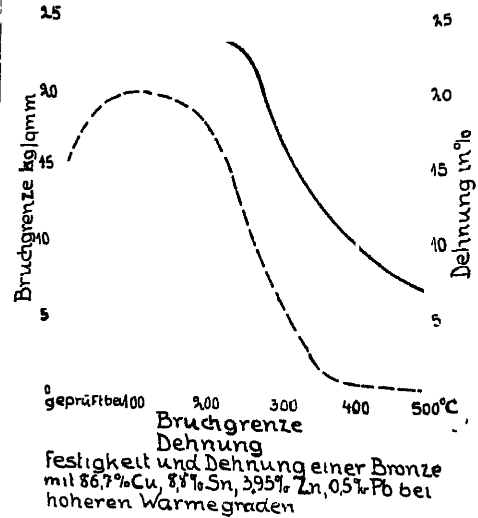


Abb 3

Die Dehnung beim Zerreißversuch nimmt einen Verlauf, wie er aus nachfolgender Tabelle und dem Diagramm Abb. 3 zu entnehmen ist (ebenfalls nach Feststellungen von Shepherd und Upton).

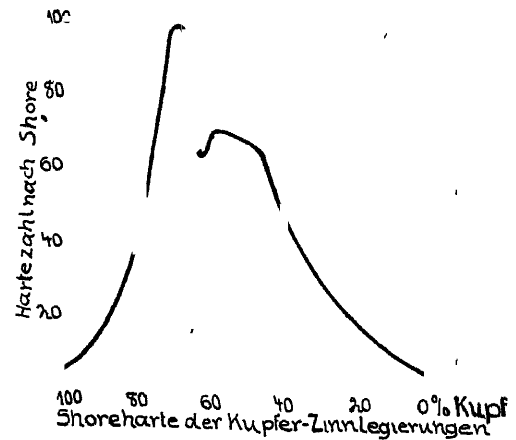
Kupfer %	100	98	96	94	90	85	80
Zinn %	—	2	4	6	10	15	20
Dehnung %	21	22	23	24	13	4	—

Danach steigt die Dehnung zunächst mit zunehmendem Zinngehalt etwas, um aber von ihrem bei etwa 6 % Zinn erreichten Maximum dann schnell abzufallen; bei 20 % Zinn ist bereits praktisch keine Dehnung mehr vorhanden



Festigkeit und Dehnung einer Bronze mit 86,7 % Cu, 8,8 % Sn, 3,95 % Zn, 0,5 % Pb bei höheren Wärmegraden

Abb. 4.



Shorehärte der Kupfer-Zinnlegierungen

Abb. 5.

Reason fand einen ähnlichen Verlauf der Kurve, aber wieder durchweg geringere Werte.

Bei *steigender Temperatur* nimmt *die Festigkeit* der Bronze zunächst langsam, dann schneller ab, wie aus Abb. 4 für eine Bronze mit 86,7 % Kupfer, 8,8 % Zinn und etwa

4% Zink zu ersehen ist, danach ist für diese eine Erhitzung bis zu etwa 200° verhältnismäßig ungefährlich, von anderer Seite wurde für Bronze bereits bei 200° ein starker Abfall von Festigkeit und Dehnung ermittelt[5]).

Wie bereits erwähnt wird durch den Zinnzusatz die *Härte* kräftig gesteigert, den Verlauf der Shorehärte gibt das Diagramm Abb. 5, den der Brinellhärte (Kugeldruckhärte) die Abb. 6 wieder (nach Feststellungen des Verfassers).

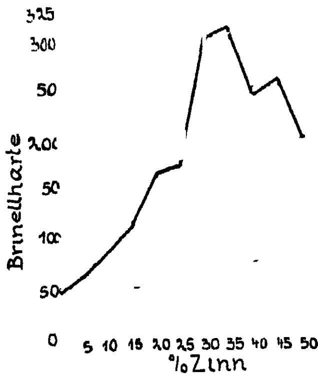


Abb. 6

Die *Bearbeitungshärte* ist besonders gut bei einem Zinngehalt von 10—20%.

Die *Abnutzung bei Reibung* wächst bei den Maschinenbronzen mit dem Zinngehalt[6])

Bei *Druckbelastung* zeigen sich die Bronzen bis annähernd 20% Zinn geschmeidig, um so mehr, je geringer der Zinngehalt ist Von 23% Zinn ab zeigt sich eine deutliche Bruchgrenze. Die höchste *Druckfestigkeit* hat eine Bronze mit etwa 30% Zinn· 103 kg/qmm.

Die *Biegefestigkeit* verläuft ähnlich wie die Zerreißfestigkeit, das Maximum liegt bei 17,5% Zinn und beträgt 47,5 kg/qmm.

Zink und Blei als teilweiser Zinnersatz in Bronze beeinflussen die mechanischen Eigenschaften in folgender Weise[7]):

Zusatz von Zink bis zu höchstens 2% wirkt günstig auf die mechanischen Eigenschaften ein, er bringt bei gleichbleibender Dehnung eine etwas höhere Festigkeit hervor, ein höherer Zinkzusatz vermindert deutlich die Festigkeit und Härte sowie auch die Dehnung, also die Zähigkeit.

Bleizusatz wirkt stark vermindernd auf die Festigkeit ein und macht bei höheren Gehalten die Bronze brüchig. Er ist aber von sehr günstigem Einfluß auf den Widerstand gegen Abnutzung (Maschinenbronze, Lager!) und erleichtert die Bearbeitung mit schneidenden Werkzeugen.

Durch *Wärmebehandlung* sowie durch eine *mechanische Bearbeitung* (Reckung) lassen sich die Eigenschaften der Bronzen stark beeinflussen (Abkühlungsgeschwindigkeit beim Guß, Walzen, Schmieden, Glüh- und Abschreckbehandlung).

Langsame Abkühlung nach dem Guß (Sandguß) macht die Bronze im allgemeinen weniger fest und dazu spröde, schnelle Abkühlung (Kokillenguß) sowie Erhitzen auf Rotglut mit anschließender Abschreckung in Wasser steigert die Festigkeit etwas und macht das Material weicher und dehnbarer Diese Erscheinungen, besonders die Erhöhung der Festigkeit sind nur schwach bei Zinngehalten unter 10%, bei höheren Gehalten, insbesondere bei 16—22% Zinn sind sie sehr deutlich. Diese Behandlung wird als „Anlassen" der Bronze bezeichnet So zeigte eine Bronze mit 15% Zinn nach dem Guß und langsamer Abkühlung in der Sandform eine Brinellhärte von 130, nach dem Abschrecken von 750° in Wasser eine solche von 110°.

Nach Shepherd und Upton gelten bezüglich des Zusammenhanges zwischen Festigkeitseigenschaften und Wärmebehandlung folgende Sätze: Bronzen mit weniger als 13% Zinn (nur eine Art Mischkristalle) werden durch Anlassen wenig beeinflußt, aber sehr langes Erhitzen auf etwa 540° (mehrere Tage lang) erhöht die Dehnung sehr; in einer Bronze mit 90% Kupfer und 10% Zinn läßt sich durch diese Behandlung eine Dehnung von 38% (gegen 13 im Rohguß) erzielen. Bronzen mit 18—26% Zinn werden beim Anlassen von einer Temperatur oberhalb 510° fester, in einer Bronze mit 20% Zinn läßt sich auf diese Weise eine Zerreißfestigkeit von 44 kg/qmm erzielen gegen 34 im Rohguß. Die Dehnbarkeit gegossener Bronzen kann im allgemeinen durch Anlassen aus Rotglut um etwa 5% gesteigert werden[8]).

Nach Primrose und Primrose soll auf zinkhaltige Bronzen das „Anlassen" ungünstig wirken, dagegen soll diese ein ½-stündiges Glühen bei 700° verbessern; so wurde erzielt in einer Bronze mit 88% Kupfer, 10% Zinn und 2% Zink.

	Zerreiß-festigk. kg/qmm	Dehnung %
vor dem Glühen	22,3	5
nach dem Glühen	27,9	25[8])

Durch *Kaltreckung* (Schmieden, Ziehen) werden Festigkeit und Härte und damit der Widerstand in mechanischer Beziehung sehr gesteigert (Stahlbronze, Uchatiusbronze s. d.) In hart gezogenem Bronze-

draht (10% Zinn) werden Festigkeiten bis 100 kg/qmm erreicht. Anschließendes Ausglühen vermindert die Festigkeit wieder unter starker Steigerung der Dehnung. Eine Bronze mit 9% Zinn, die im gegossenen Zustand eine Festigkeit von höchstens 30 kg/qmm bei 12% Dehnung besitzt, hat nach dem Ausziehen zu Draht über 60 kg/qmm Festigkeit und 11% Dehnung. Wie das Ausglühen bei verschiedener Temperatur auf diesen Draht einwirkte, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (nach Weidig):

	Zerreiß-festigk. kg/qmm	Dehnung %
ungeglüht	61,6	11,3
1 Std. bei 400° geglüht	56—58	22
1 „ „ 600° „	42—43	55
1 „ „ 800° „	33—34	57

Nach Goerens und Dumont wirkt Erhitzen bis zu 315° kaum auf kaltgereckte Bronze, durch Glühen bei 315—400° läßt sich dagegen die Wirkung der Kaltreckung bereits ganz beheben. Stärkeres Glühen (bis 750°) beeinflußt das Material nur noch wenig, darüber hinaus tritt Überhitzung ein (Abfall von Festigkeit und Dehnung)[9]. Schwach legierte (2%ige Bronzen behalten auch im kaltgereckten Zustand große Biegefähigkeit.

Die *Farbe* der Bronze ist verschieden je nach dem Zinngehalt, s. nachstehende Tabelle[10].

Kupfer %	Zinn %	Farbe
99	1	blaßrot
95	5	rosenrot
92	8	rötlichgelb
90	10	rötlichgelb
86	14	gelb
80	20	blaßrotgelb
75	25	bläulichrot
70	30	grau

Die Bronzen mit etwa 90% Kupfer sind bekanntlich durch einen besonders schönen warmen Farbenton ausgezeichnet (Verwendung zu Kunstgegenständen).

Die *elektrische Leitfähigkeit* des Kupfers wird durch Zusatz von Zinn bereits bei sehr geringen Gehalten stark herabgesetzt, die Kurve Abb. 7 zeigt den Abfall der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Zinngehalt; es erhellt daraus, daß schon ein Zusatz von 2% Zinn die Leitfähigkeit auf die Hälfte von der des reinen Kupfers herabsetzt[11].

Beim Anschlagen geben Bronzegegenstände einen schönen, weichen, vollen Ton (Verwendung zu Glocken).

Chemische Widerstandsfähigkeit. In trockener Luft verändern sich Bronzen nicht. Auch unter dem Einfluß von Wasser sowie von feuchter Luft sind die Bronzen sehr beständig. Solche mit geringem Zinngehalt (2—6%) sollen besser seewasserbeständig sein als reines Kupfer (Verwendung im Schiffbau), auch bei noch höherem Zinngehalt ist die Seewasserbeständigkeit gut, teilweiser Ersatz des Zinns durch Zink vermindert sie[12].

Gegen Säure (Schwefelsäure) sinkt die Beständigkeit mit steigendem Zinngehalt.

Bronze mit 80—90% Kupfer bildet — vorausgesetzt, daß sie nicht zu sehr durch andere Beimengungen verunreinigt ist — unter dem Einfluß der Atmosphäre eine angenehm wirkende braune Grundfarbe mit einem schönen grünen Überzuge (Patina), der aus basischen Karbonaten des Kupfers

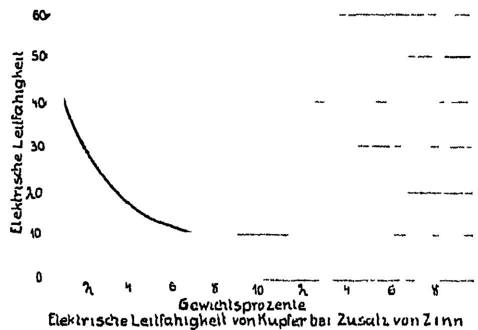


Abb. 7.

besteht. Nach von Miller soll eine Bronze mit 8% Zinn eine besonders schöne Patina ergeben (Denkmäler). Ein zu weitgehender Ersatz des Zinns durch Zink schädigt die Patinabildung sehr, ferner soll vor allem ein Arsengehalt sehr ungünstig wirken[13].

Gewisse Bronzen, die hohen Bleigehalt haben, nehmen beim Erhitzen eine schöne samtartige schwarze Färbung an (s. unter japanischer und chinesischer Bronze)[14].

Materialprüfung. Sicheren Aufschluß geben nur die chemische Analyse hinsichtlich der Zusammensetzung und physikalische sowie vor allem Gefügeuntersuchungen hinsichtlich der mechanischer und Wärmebehandlung. Für einzelne Zwecke gibt es technologische Sonderprüfungen (z. B. Abnutzungsversuche)[15].

Die *Formgebung* der Bronze geschieht in erster Linie durch Formguß; Bronze kann fast als die Legierung des Kupfers bezeichnet werden, die ihre Hauptverwendung im Formguß findet. Bronzen sind gut flüssig und gut vergießbar, jedoch wird

das Material nach mehrmaligem Umschmelzen (wie es z. B. bei Lagern vorkommt) infolge teilweiser Aufnahme von Sauerstoff (Bildung von Zinnsäure) dickflüssig. Verschiedene Zusätze, insbesondere Phosphor (s. Phosphorbronze) wirken dem entgegen. Auch ein Zinkgehalt wirkt bereits in der gleichen Richtung, weshalb dem Kunstguß fast immer Zink zugesetzt wird[16]).

Bei Zinngehalten von 10% und mehr neigt Bronze zum *Seigern*, es bilden sich im Guß leicht graue Stellen (Zinnflecke). Ein Bleigehalt wirkt auf den Guß wenig günstig, weil er seinerseits ebenfalls zum Seigern neigt.

Das *Schwindmaß* der Bronzen ist im Mittel zu 1,5% anzusetzen, genaue Daten nach Wüst sind: bei 5% Zinn: 1,66%, bei 10% Zinn: 1,44%, bei 19% Zinn 1,52%. Ein hoher Zinkzusatz verringert die Schwindung ein wenig, während Bleigehalt bereits von 3% ab sie vergrößert[17]).

Die *Formgebung durch den Reckprozeß* (Walzen usw.) kommt um so weniger in Frage, je höher der Zinngehalt ist. Die kalt reckbaren Bronzen (bis zu etwa 6% Zinngehalt) lassen sich kalt walzen und prägen (Medaillen). Bis zu 10% und auch noch darüber läßt sich Bronze zu Draht ausziehen.

Die *Bearbeitungsmöglichkeit* durch schneidende Werkzeuge ist recht gut bei Bronzen mittleren Zinngehaltes, ein Zusatz von Blei von etwa 3% verbessert sie merklich.

Feilbar sind die Bronzen um so schwerer, je höher der Zinngehalt ist; bei etwa 25% Zinn hört die Feilbarkeit praktisch auf. Die Bearbeitung mit dem Stichel ist besonders gut bei den Kunstbronzen (s. d.). Das Polieren ist um so besser durchführbar, je härter die Bronze, also je höher der Zinngehalt ist (s. Spiegelbronze)[18]).

Die Bronzen lassen sich *löten*, aber nicht schweißen. Als Lotmittel kommen Hartlote und wenn die weiße Farbe und geringere Festigkeit nicht stören, auch Weichlote in Frage (s. Kupfer-Zinklegierungen und Zinn- und Bleilegierungen).

Oberflächenhärtung — ähnlich der Zementation des Stahles — läßt sich bei kupferreichen Bronzen dadurch durchführen, daß man die betreffenden Stücke mit einer Zinnschicht überzieht und dann auf Rotglut erhitzt. Hierbei diffundiert Zinn in die oberen Schichten der Bronze und macht sie entsprechend hart, während die inneren die Härte des Ausgangsmaterials beibehalten, also zähe bleiben (wichtig für Gesenke zum Stanzen von Papier, Leder, weichem Metall)[19]).

Einzelne Bronzen eignen sich infolge ihres Farbtones besonders zur Herstellung vergoldeter Kunstgegenstände.

Beizen, Mattieren geschieht mit Salpeter- oder Schwefelsäure. Als unsichtbarer Schutzanstrich wird Zaponlack empfohlen.

Verschiedenartige Färbungen lassen sich erzielen einmal durch Erhitzen an der Luft (Anlauffarben), ferner durch Behandlung mit verschiedenen Färbemitteln. So wird altes Aussehen neuen Bronzegusses erzielt durch Erhitzen und Einreiben mit feinem Graphit, oder durch Aufbürsten von Kupferazetat und Chlorammonium in Essigsäure. Braunfärbung wird erzeugt durch Kochen in oxydierenden Lösungen oder Behandlung mit Natriumsulfid, Schwarzfärbung durch Behandlung mit Arsenbeize oder Platinchloridlösung.

Künstliche Patina kann erzeugt werden einmal auf einem dem natürlichen Wege ähnlichen Verfahren, indem man die mit Essigsäure bestrichenen Gegenstände 8 bis 14 Tage der Einwirkung von Kohlensäure aussetzt oder indem man eine Lösung von Kupfernitrat, Quecksilberchlorid und Zinksulfat aufbürstet.

Die Reinigung der Bronze erfolgt, wenn ein etwa vorhandener Patinaüberzug erhalten bleiben soll, in der Weise, daß die betr. Teile mit Schmierseife eingerieben werden, die nach 24 Stunden durch Abreiben mit Sägespänen und Spülen mit Wasser entfernt wird. Soll auch die Patina entfernt werden, so daß die reine Metallfläche wieder zum Vorschein kommt, so wird die Bronze mit Ammoniumkarbonatlösung abgewaschen[19]).

Ihre *Hauptverwendungsgebiete* finden die Bronzen im Maschinenbau (Lager, Armaturen), im Kunstgewerbe zu Denkmälern, kunstgewerblichen Artikeln, in der Waffentechnik, im Schiffbau (Seewasserbeständigkeit), zu Glocken, zu wissenschaftlichen Apparaten, Näheres darüber s. unter den weiter unten aufgeführten einzelnen Bronzearten.

Als *Ersatz* und auch als *Fälschung* der Bronzen sind anzusprechen die Legierungen, in denen aus Gründen der Billigkeit das Zinn weitergehend als für den betreffenden Zweck richtig ist, durch Zink oder Blei ersetzt ist, also auch Messing, d. i. reines Kupfer-Zink. Im Maschinenbau werden für Armaturen vielfach Zink-Kupferlegierungen absichtlich als Ersatz angewandt, ferner auch Stahlguß. Für Lager kommen als Ersatz Zinklegierungen angeblich in Betracht, sie erreichen jedoch nicht die Güte der Bronzen. Für manche Zwecke werden statt Bronze Aluminiumlegierungen angepriesen, s. d. Besonders weitgehend ist ein Ersatz der Bronze für konstruktive Zwecke möglich durch die

sog. Mangan- und Eisenbronzen, Legierungen von Kupfer mit Zink, die einen geringen Mangan- und Eisengehalt haben, s. unter Kupfer-Zinklegierungen. In der Heerestechnik haben die hochwertigen Stahle die Bronzen weitgehend verdrangt, besonders im Gebrauch zu Geschutzrohren.

Bronze selbst kommt wegen ihres eigenen hohen Wertes zum Ersatz bzw. zur Falschung anderer Werkstoffe kaum in Betracht, wenn man nicht die vergoldeten Bronzewaren als Ersatz fur echtes Gold bezeichnen will.

Bronzeabfalle werden umgeschmolzen zu neuen Gussen verwandt, hierbei werden vorteilhaft Desoxydationsmittel (Phosphor) zugesetzt.

In den Handel kommt die Bronze in ihrer großten Menge in Form fertigen Gusses, ferner als Blech, Stangen, Rohre. Bezugsquellen sind die meisten großen Metallwerke.

Die *Vorzuge*, die die Bronzen gegenuber dem reinen Kupfer und gegen andere Kupferlegierungen haben, charakterisieren sich dahin, daß sie sich besonders zum Formguß eignen, gute Festigkeitseigenschaften, insbesondere Harte und Widerstand gegen Verschleiß sowie einen starken Widerstand gegen Korrosion besitzen. Dazu kommen die schone Farbe, der gute Klang, und die Patinabildung.

Nachteile der Bronzen sind besonders ihr durch den Zinngehalt bedingter hoher Preis und ihre mit steigendem Zinngehalt stark zunehmende Sprodigkeit.

Im Nachfolgenden werden die einzelnen technischen Bronzearten sowie die besonders benannten Bronzen aufgezahlt und soweit erforderlich naher charakterisiert.

Einzuteilen sind die Bronzen etwa nach folgendem Schema:

1. Medaillenbronze (mit 95 und mehr % Kupfer),
2. Geschutzbronze (mit etwa 90% Kupfer),
3. Kunst- und Statuenbronze (mit 80 bis 90% Kupfer, meist mit einigen % Zink und auch Blei),
4. Maschinenbronze oder Rotguß (sehr verschiedener Zusammensetzung, Kupfer zwischen 75 und 90%, je nach dem Zweck, fast immer mit Zink- und Bleigehalt),
5. Glockenbronze (mit 70—80% Kupfer),
6. Feilenlegierung und Spiegelbronze (mit etwa 66% Kupfer).

Dazu kommen die Spezialbronzen, insbesondere

7. Phosphorbronze und
8. weniger wichtig die Mangan- und Eisenbronzen.

1. Medaillenbronze hat 95% und mehr Kupfer, außer Zinn enthalt sie in manchen Fallen 1% Zink, seltener Blei. Sie ist ausgezeichnet durch ihre Kaltreckbarkeit (Pragbarkeit), hohen Korrosionswiderstand und angenehme Farbe. Sie dient zur Herstellung von Medaillen, Munzen, Schiffsblechen, Rohren und zu vergoldeten Kunstgegenstanden, s. nachstehende Tabelle mit Einzellegierungen[20]).

Name	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Bemerkung
Kupferbronze	99	1	—	—	—
Pragebronze	97	2	—	1	gut pragbar
Bronzeblech Schiffsbeschlage	94—96	6—4	—	—	sehr seewasserbestandig
Chrysokalk, Vergoldbronze	95—96	5—6	0—1	—	besonders zum Vergolden geeignet
Kupfermunzen	95	4	1	—	gute Pragbarkeit und zugleich guter Widerstand gegen Abnutzung
Bronze fur Rohre	98	2	—	—	

2. Geschützbronze. Die fruher zur Herstellung von Geschutzrohren verwandte, jetzt praktisch durch Stahl in dieser Beziehung ganz verdrangte Bronze hatte normal 90% Kupfer (88—93%) und war meist eine reine Kupfer-Zinnlegierung, in manchen Fallen war ein Zinkgehalt bis zu 1,5% vorhanden. Sie ist jetzt noch insofern von Bedeutung, als die Bezeichnung eine Bronze eben der gekennzeichneten Zusammensetzung bedeutet, die fur Konstruktionszwecke wegen ihrer guten Festigkeitseigenschaften z. B. im Maschinenbau noch Verwendung findet.

Zu den Geschutzbronzen gehort auch die Uchatius- oder

Stahlbronze, die nicht wie ihr einer Name anzudeuten scheint, einen Stahlzusatz erhalten hat, sondern eine Bronze von der Zusammensetzung der Geschützbronze ist, die durch eine kräftige Kalt-

reckung (durch Schmieden oder dgl.) besonders hohe Festigkeit erhalten hat.

Statt Geschützbronze werden auch gebraucht die Bezeichnungen

Kanonenbronze und

Gunmetall (aus dem Englischen)[21].

3. Kunst- und Statuenbronze. Die Zusammensetzung der für Kunstgegenstände und Statuen verwendeten Bronzen schwankt sehr, als Grenzen können angenommen werden (wenn man absieht von alten Denkmälern, die naturgemäß noch größere Abweichungen zeigen):

80—90% Kupfer
3—8 % Zinn
1—10% Zink,
1—3 % Blei.

Nach Miller soll die Zusammensetzung der Geschützbronze die beste für Standbilder sein.

Die wichtigsten Eigenschaften der Kunst- und Standbildbronzen sind: Gute Gießbarkeit, d. h. Ausfüllen auch der feinsten Formen (wird befördert durch einen Zinkgehalt), guter Widerstand gegen mechanische Beanspruchung (also Härte und Zähigkeit), gute Bearbeitungsfähigkeit bei der Nacharbeit mit schneidenden Werkzeugen (Stichel), diese wird gehoben durch einen Bleigehalt, und endlich schöne Farbe und die Fähigkeit, schöne Patina zu bilden. Die letztere Eigenschaft erfordert Reinheit von anderen als den genannten Metallbeimengungen, auch höherer Zinkgehalt beeinträchtigt bereits die Schönheit der Patina.

Gewisse als Japanbronzen oder Chinesische Bronzen bezeichnete Legierungen, die einen sehr hohen Bleigehalt besitzen, zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen eine schöne schwarze samtartige Oberfläche erhalten, sie finden besonders Verwendung zu Vasen, Schalen u. dgl., die eingelegte Zeichnungen aus Silber oder Gold besitzen, welche nach dem Erhitzen ihren Metallglanz bewahrt haben und daher sich wirkungsvoll von dem schwarzen Untergrund abheben. Näheres s. nachfolgende Tabelle[14].

Einige Kunstbronzen sind so legiert, daß sie durch ihre goldähnliche Farbe sich gut zur Vergoldung eignen.

Nachstehende Tabelle gibt einige Zusammensetzungen und Benennungen von Kunstbronzen[22].

Name	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Bemerkungen
Mannheimer Gold, Similor	84	7	9	—	schöne goldähnliche Farbe
Goldbronze, Chrysokalk	91	6	3	—	gut vergoldbar
Standbild-Bronze nach Elster	87	7	3	3	besonders gut vergießbar
Japan-Bronze, Chinesische Bronze	74—83	4—7	2—10	10—16	b. Erhitzen schwarze Patina bildend (s. o.)

4. Maschinenbronze oder **Rotguß.** Die Zusammensetzung der als Maschinenbronzen bezeichneten Legierungen schwankt etwa innerhalb der nachstehend angegebenen Grenzen:

Kupfer 75—90%,
Zinn 18—3%,
Zink 8—1%,
Blei bis zu 8%, in manchen Fällen auch noch mehr.

Die wesentlichen Eigenschaften der Maschinenbronzen, die je nach Verwendung verlangt werden, sind:

gute Gießbarkeit (Zinkzusatz),

hohe Härte gegen Abnutzung (besonders für Lager),

gute Festigkeit gegen Druck oder gegen Stoß,

geringer Reibungswiderstand bei großer Belastung (für Lager),

Widerstand gegen Korrosion (für Ventile usw.)[23].

A. Für Lager findet eine Reihe verschiedener Bronzen Verwendung, wobei als die wohl am meisten angewandten Legierungen solche zu gelten haben, die etwa 85% Kupfer, 8—14% Zinn und als Rest Zink enthalten, für sehr harte Lager werden geringere Kupfergehalte genommen, diese Legierungen sind dann aber naturgemäß weniger zähe. Nach amerikanischen Feststellungen soll die Abnutzung ganz außerordentlich hintangehalten werden, wenn man neben oder statt Zink einen hohen Bleizusatz gibt (bis zu 15% und noch mehr). Bemerkenswerte Einzellegierungen für Bronzelager sind folgende:

Kupfer %	Zinn %	Zink %	Blei %	Bemerkungen
90	10	—	—	für Automobile
89	10	—	1	für Automobile
78	11	11	—	zähes Lagermetall
85	14	2	—	Preußisches Lokomotiv-Lagermetall
84	15	1	—	Belgisches „ „
80	16	—	2 + 2 Sb	Französisches „ „
82	10	8	—	Russisches „ „
77	10	5	8	Preußisches Eisenbahnwagen-Lagermetall
86—90	12—10	0—2	—	Französisches „ „
91	17	2	—	Amerik. Eisenbahnwagen-Lagermetall von besonders geringer Abnutzung, auch als Damaskus-Bronze, Ex B Metall, Glancy-Bronze bezeichnet
76—80	10—8	—	15—13	
83	12	5	—	für kleinere Lagerschalen, die nicht mit Weißmetall ausgegossen werden (d. Marine)
85	11	4	—	für größere Lagerschalen desgl. (d. Marine)
86	10	4	—	für mit Weißmetall ausgegossenen Lager (d. Marine)
88	11	1	—	für große Lager (d. Marine)
62	10	10	18	Dysoidlagermetall
93	2	—	5	Deta-Metall
81	11	—	8	Ajax-Metall
70	4	11	15	Cannelia-Metall
75	10	—	15	Carbonbronze
78	10	—	12	Cornish-Bronze

Verschiedene auch als „Bronzen" bezeichnete Lagermetalle haben neben einem ganz unwesentlichen Zinngehalt einen sehr hohen Zinkgehalt (z. B. Tobinbronze) s. unter Kupfer-Zinklegierungen.

B. Weitere Maschinenbronzen sind unter Angabe ihrer Verwendung in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Kupfer %	Zinn %	Zink %	Blei %	Bemerkungen
90	8	2	—	Instrumenten-Bronze, für Gewichte, Wagenbalken, Reißzeuge,
89—90	10—8	0—3	—	Zahngetriebe
84	10	6	—	Ventilsitze
90	10	—	—	Ventilsitze
80—90	20—10	—	—	Hochofen-Düsen
85—90	10—12	0—4	—	Schraubenmuttern
85—88	12—9	6—2	—	Zähe Bronze für Ventile, Hähne, Pumpenkörper, Stopfbüchsen
84—87	14—12	2—1	—	Zähe Bronze für Exzenterringe
84	3	8	4	Dichtungsringe für Dampfkolben
76—80	24—20	—	—	„ „ „
82	13	5	—	für physikalische Geräte (geringe Änderungen bei Temperaturwechsel)
82	8	2	8	Säurefeste Bronze für Papierfabriken, wird aber von Salpetersäure schnell angegriffen
86—87	10—9	4	—	Marinebronze für Ventile, Schieber, Hähne, Krümmer, Stutzen, Wellenböcke, Pumpen, Kondensatorvorlagen, Schneckenräder
88	8	4	—	Marinebronze für Steven, Wellenböcke
90	7	3	—	Marinebronze für Bodenventile
91	6	3	—	Marinebronze für Rohrflaschen, hart zu lötende Teile

Im übrigen werden für die genannten und ähnliche Zwecke in großem Maße wiederum auch Legierungen auf der Grundlage Kupfer-Zink verwandt, die zum Teil auch — nicht korrekterweise — als Bronzen bezeichnet werden, s. unter Kupfer-Zinklegierungen.

5. Glockenbronze enthält 70—80 (meist

78—80) % Kupfer, Beimengungen außer Zinn finden sich in größeren Mengen nur in alten Glocken. Es ist also eine verhältnismäßig harte Bronze, da diese einen guten Klang gibt und den dauernden Klöppelschlägen ohne Formänderung widersteht. Die Forderung, daß wegen dieser Schlagbeanspruchung das Material aber auch nicht spröde sein darf, verlangt andererseits ein nicht zu weites Herabgehen im Kupfergehalt und außerdem die Verwendung sehr reinen Materials. Als beste Glockenbronze ist daher die reine Kupfer-Zinnbronze mit 77—80% Kupfer anzusprechen. Bei Uhrenglocken wird bis auf 73—75% Kupfer herabgegangen und bis zu 2,5 Zink und 0,5% Blei zugesetzt.

Bronze für chinesische und japanische Tamtams enthält 72—80% Kupfer und neben Zinn bis zu 4% Blei, 2% Zink, ferner Eisen und Nickel. Sie wird bei der Herstellung (Aushämmern) immer von neuem rotglühend abgeschreckt und dadurch weich und reckbar gemacht.

6. Feilenlegierungen u. Spiegelbronzen sind sehr zinnreiche, daher harte und gut polierfähige Bronzen.

Feilenlegierungen sind folgende:

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei
…enfer Legierung	63	19	10	8
…ogels Legierungen	57	29	7	7
	62	31	—	7
	73	19	8	8

Spiegelmetall enthält normal 66—68% Kupfer und neben Zinn manchmal noch andere härtend wirkende, also die Polierfähigkeit verbessernde Zusätze von Arsen oder Antimon oder Nickel, wovon aber die beiden ersteren insofern ungünstig wirken, als bei ihrer Anwesenheit der Glanz der Spiegel schneller verloren geht. Spiegelbronze wird nur noch gelegentlich für optische Instrumente, insbesondere große Teleskopspiegel verwandt. Einige besonders benannte geeignete Legierungen sind folgende.

…gierung nach	Kupfer	Zinn	Zink	Nickel	Blei	Arsen	Silber
…to	68,5	31,5	—	—	—	—	—
…chardson	65,3	30	0,7	—	—	2	2
…ttle	65	39	2	—	—	2	—
…llit	65	31	4	Sp	—	—	—
…oper	58	27	3	—	10	2	—

7. Phosphorbronzen sind Bronzen mit einem Kupfergehalt von meist 80—90%, denen bei der Herstellung Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zugesetzt wurde. Der Phosphorzusatz wirkt hierbei nicht im eigentlichen Sinne als Legierungsbestandteil, sondern bewirkt eine Reinigung des Metallbades von Oxyden, in der fertigen Bronze findet sich daher meist nur eine sehr geringe Menge Phosphor, ev. nur Spuren. Die Phosphorbronzen verhalten sich daher grundsätzlich wie die entsprechenden Bronzen ohne Phosphor-

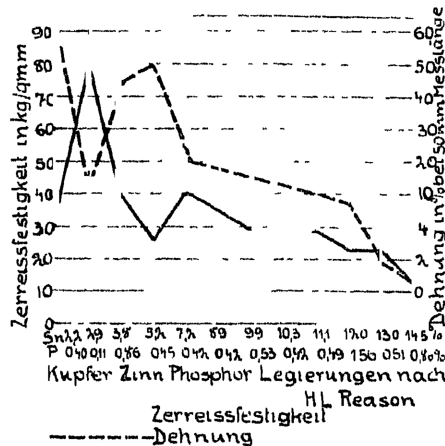


Abb. 8

zusatz, jedoch werden durch die große Reinheit von Oxyden folgende Verbesserungen hervorgebracht:

Phosphorbronze ist dünnflüssiger und daher leichter vergießbar, solange sie noch Phosphor in praktisch bemerkenswerter Menge enthält, kann sie neu umgeschmolzen und vergossen werden, ohne daß sich die sonst die Güte des Materials stark beeinträchtigenden Oxyde bilden. Ferner ist Phosphorbronze fester und härter, als reine Kupfer-Zinnbronze, die Steigerung der Zerreißfestigkeit kann bis um 30% und noch mehr über die der einfachen Bronze betragen. Diese Verbesserungen haben der Phosphorbronze besonders im Maschinenbau ein weites Verwendungsfeld eröffnet. Die gute Kaltwalzbarkeit im Verein mit der dadurch erzielten weiteren Festigkeitssteigerung macht sie ferner für die Herstellung von Drahtseilen geeignet. Phosphorbronze-Drähte erreichen bis zu 65 kg/qmm Festigkeit bei 8% Dehnung bzw. 100 kg/qmm Festigkeit bei 1% Dehnung. Endlich wird der Widerstand gegen chemische Einflüsse, vor allem auch gegen Seewasser sehr erhöht, so daß für Schiffbauzwecke und für die chemische Industrie (Papierfabrikation) die Phosphorbronze ebenfalls ein wertvolles Material

darstellt. Einige Festigkeits- und Dehnungswerte von Phosphorbronzen gehen aus dem Diagramm Abb 8 hervor

Ebenso wie bei den normalen Kupfer-Zinnbronzen finden sich in den Phosphorbronzen meist Zusatze von Zink oder Blei, wobei den bleihaltigen Phosphorbronzen eine besonders hohe Festigkeit und Widerstandsfahigkeit gegen Abnutzung nachgeruhmt wird

Einige Phosphorbronzen fur besondere Verwendungszwecke sowie solche mit Spezialbenennungen sind nachstehend aufgefuhrt, wobei der angegebene Phosphorgehalt wie aus dem oben Gesagten sich ergibt, nur als ungefährer aufzufassen ist[24])

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Phosphor
Dampfschieber	80,5	11	8	—	0,5
Kolbenstangen	86	8	5	—	0,7
Lager fur Pleuelstangen und Wagenachsen	72—75	8—6	19—17	—	0,5
Hoher beanspruchte Lager	86—90	10—8	0—4	—	Spur
Sehr widerstandsfahige Lager	77—80	10—8	—	14—12	0,3
Lokomotivbuchsen	90—95	9—5	—	—	0,7
Aymaxmetall	81	11	—	7,5	0,5
Phosphorbronze nach Kuhne	78	11	—	11	Spur
Desoxydierte Bronze oder Metall-Kompositionn Bridgeport, sehr widerstandsfahig gegen chemische Eintlusse, insbes gegen schweflige Saure	82	12	3	2	Spur

8. Sonstige Spezialbronzen. In ahnlicher Weise wie Phosphor laßt sich die Desoxydation der Bronze auch erreichen durch Mangan sowie durch Silizium[25]).

Manganbronze im eigentlichen Sinne ist demnach eine durch Mangan desoxydierte Bronze, die aber im Gegensatz zur Phosphorbronze oft noch soviel Mangan im fertigen Metall enthalt, daß dieses auch als Legierungsbestandteil an sich wirkt. Mangan erhoht den Schmp und wirkt im ubrigen festigkeitssteigernd Bronze mit 5% Zinn und 3% Mangan hat im gegossenen Zustand etwa 23 kg/qmm Zerreißfestigkeit Eine Manganbronze (Manganrotguß) mit 6% Zinn, 5% Zink und 3% Mangan soll sich besonders fur hochbeanspruchte Lager sowie fur Schiffsschrauben eignen Die Bearbeitbarkeit wird durch Mangan erschwert

Die Bedeutung der Manganbronzen tritt gegen die der gleiche Zwecke erfullenden Phosphorbronze sehr zuruck

Uber die auch als Manganbronzen bezeichneten reinen Kupfer-Manganlegierungen, sowie Kupfer-Zink-Manganlegierungen, von denen besonders die letzteren technisch von Bedeutung sind, s unter Kupfer-Mangan bzw unter Kupfer-Zinklegierungen

Noch geringere Bedeutung als die Kupfer-Zinn-Manganbronzen haben die *Kupfer-Zinn-Siliziumbronzen* Wenig (etwa 1%) Zinn enthaltende Bronzen werden gelegentlich mit Silizium desoxydiert, im fertigen Produkt finden sich einige ‰ Silizium, derartiges Material hat sehr hohe Festigkeit und findet Verwendung als Telegraphen- und Telephondraht, wobei aber die geringe Leitfahigkeit von Nachteil ist So hat ein Drahtmaterial mit 1,15% Zinn, 1,10% Zink und 0,05% Silizium die außerordentlich hohe Zerreißfestigkeit von 83 kg/qmm, aber nur ein Drittel der Leitfahigkeit des reinen Kupfers

Meist wird unter *Siliziumbronze* mit Silizium desoxydiertes und noch geringe Mengen Silizium enthaltendes Kupfer verstanden, s unter Kupferlegierungen mit verschiedenen Metallen

Ein Nickelzusatz zur normalen Bronze erhoht die Festigkeit, derartiges Material ist fur Maschinenteile vorgeschlagen worden, hat aber kaum Bedeutung erlangt

Bronzen mit Kobaltzusatz (80—95% Kupfer, 12—3% Zinn, 8—2% Kobalt) sollen nach Borchers und Barth besonders widerstandsfähig gegen Säuren sein[26])

Ein Arsenzusatz an Stelle des Phosphorzusatzes ist versucht worden, hatte aber nicht die gleiche günstige Wirkung wie der Phosphorzusatz, ist also bedeutungslos.

Eine Bronze mit einem geringen Eisengehalt ist die Gautschbronze, sie soll besonders widerstandsfähig gegen gleitende Reibung sein

Sonstige als Bronzen bezeichnete Legierungen s unter Kupfer-Zinklegierungen, ferner Aluminiumbronze, Aluminium-Eisenbronze, Herkulesbronze, Sonnenbronze s. unter Kupfer-Aluminiumlegie-

rungen, Nickelbronze, Nickel-Manganbronze s. unter Kupfer-Nickellegierungen, Wolframbronze s unter Kupfer-Wolframlegierungen.

Literatur:

1 Thurston, Report on a preliminary investigation of the properties of the copper-tin-alloys, Washington 1879 Thurston, Alloys, brasses and bronzes, New York 1905 E W Kaiser, Metallurgie 1911, 257. A Ledebur, Die Legierungen und ihre Anwendung für gewerbliche Zwecke, 4 Aufl, bearb von O Bauer, Berlin 1913. Kloß, Gießereiztg 1911, 9

2. Bornemann, Die binären Metall-Legierungen, Halle 1912. Guertler, Metallographie, Berlin 1912, 662 W. Campbell, Proceedings of the Institution of Mechanical Engieneers, 1901.

3 Hütte, Taschenbuch für Eisenhüttenleute Ledebur, s unter 1

4 Shepherd u Upton, Journal of Physical Chemistry 1905, 441, Metallurgie 1906, 29 Reason, Foundry 1912, Stahl und Eisen 1913, 523 Miller, Metallurgie 1912, 63; Stahl und Eisen 1912, 369. Haughton u. Turner, Journal of the Institute of Metallurgy 1911, 192 Lynen, Bayer. Industrie- u Gewerbeblatt 48, 331 Ludwik, Zeitschr Verein Deutscher Ingenieure 1917, 549

5 Bach, Mitteilungen über Forschungsarbeiten 1902, Heft 4. M. Rudeloff, Internationaler Verband für die Materialprüfungen der Technik, 1909, Kopenhagen. L. M. Biegowsky u. L. W. Spring, Internationaler Kongreß für die Materialprüfungen der Technik, 1910, New York.

6 Portevin u. Nußbaumer, Revue de Metallurgie 1912, 61, Stahl und Eisen 1912, 545 Ferrum 1912/13, 27

7 von Miller, Metallurgie 1912, 63; Stahl und Eisen 1912, 369 Guillet und Revillon, Revue de Metallurgie 1910, 429; Metallurgie 1911, 583

8 Grenet, Compt. rend 1910, 870; Metallurgie 1911, 379 E Heyn u. O. Bauer, Mitt. Mat. Prüf. 1910, 344. Dieselben, Ebenda 1913, 158 Haughton u. Turner, Journal of the Institute of Metals 1911, 192 J Soc Chem Ind 1911, 1164. H. I. Primrose u. I. L G. Primrose, Journal of the Institute of metals 1913, 158

9 Weidig, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1911, 455; Stahl und Eisen 1912, 64. P Goerens u. Dumont, Ferrum 1912, 21 Portevin u Nußbaumer, Compt rend 1912, 213, Chem. Zentralbl. 1912, I, 1060.

10 E. W. Kaiser, Metallurgie 1911, 257

11 Guertler, Z. anorg. Ch 51, 397.

12 Diegel, Marinerundschau 1898, 1485, Stahl und Eisen 1899, S. 170. Jones, Metallurgie 1906, 166 Ramsay, Engineering 1912, 687.

13 Weber, Dingl. Journ. 1882, 245, 86. Christophle u. Bouillet, Compt. rend. 1874, 1019; Dingl. Journ 1874, 213, 447.

14 Morin, Compt rend. 1874, 811; Dingl. Journ 1874, 213, 358. P. Martell, Gießereiztg 1909, 132

15 Portevin u Nußbaumer, Revue de Métallurgie 1912, 61; Ferrum 1912, 27. Nußbaumer, Revue de Métallurgie 1910, 1

16 E Heyn u O Bauer, Mitt Mat. Prüf 1909, 138 von Miller, Metallurgie 1912, 63; Stahl und Eisen 1912, 369.

17 Wüst, Metallurgie 1909, 1769 von Miller, Metallurgie 1912, 63, Stahl und Eisen 1912, 369

18 von Miller, s Nr 7

19 Zentralblatt der Hütten- und Walzwerke 1917. Hildebrandt, Neue Erfindungen und Erfahrungen 1909, 298 G Buchner, Hilfsbuch für Metalltechniker, Berlin 1916.

20 K. Hoffmeister, Verh d Vereins z Beförderung des Gewerbefleißes 1909, 309. Elster, Dingl Journ 1874, 212, 156

21 Campion u Longbottom, Engineering 1914, 94, Stahl und Eisen 1914, 1442, Dingl. Journ. 217, 122

22. Elster, Dingl Journ. 1874, 212, 156

23 E. Heyn u O. Bauer, Mitt. Mat Prüf. 1911, 63, Stahl und Eisen 1911, 1416. Dudley, Dingl Journ. 1893, 290, 84. Hughes, Journal of the Institute of Metals, 1911; Stahl und Eisen 1911, 1979. C. P Prum, Practical Engineer 1909, 359

24 von Miller, Metallurgie 1912, 63; Stahl und Eisen 1912, 369. Philip, Revue de Métallurgie 1910, 124 Hudson und Law, Journal of the Institute of Metals 1910, 161. Fischer, Dingl. Journ 1882, 245, 64

25. von Miller, Metallurgie 1912, 63; Stahl und Eisen 1912, 369; Dingl Journ 1885, 257, 482.

26. DRP. 243663.

I. b) Legierungen des Kupfers auf der Grundlage Zink-Kupfer.

Messing (franz potin, engl. brass).

Unter Messing in des Wortes allgemeiner Bedeutung versteht man die Legierungen auf der Grundlage Kupfer-Zink mit einem Kupfergehalt von über 50%. Über die besonderen Benennungen einzelner Arten s. unten.

Im folgenden sind besprochen:

1 Die allgemeinen Eigenschaften der Kupfer-Zinklegierungen mit über 50% Kupfergehalt.

2. Die einzelnen Messingarten (und die besonderen Bezeichnungen) einschließlich der Kupfer-Zinklegierungen mit Spezialzusätzen (meist in nicht folgerichtiger Weise als Bronzesorten benannt).

Die technisch verwendeten Kupfer-Zinklegierungen haben über 50, meist über 55%

Kupfer und enthalten an natürlichen Verunreinigungen Blei, Eisen, Zinn und weniger häufig Antimon, Arsen, Nickel. Absichtlich zugesetzt werden den gewöhnlichen Messingen gelegentlich Blei sowie Zinn, zur Verwendung als Lot ferner Silber. Zur Herstellung besonderer Speziallegierungen dienen Zusätze von Eisen, Mangan, Nickel, Aluminium und anderen Metallen[1]).

Konstitution und *Struktur*[2]) Abb 9 gibt das Erstarrungsdiagramm Kupfer-Zink wieder Die technisch wichtigen Kupfer-Zinklegierungen zerfallen in zwei Hauptgruppen

a) Legierungen mit einem Zinkgehalt von 1 bis 37 %, sie bestehen aus einheitlichen Mischkristallen, (α-Kristallen)

b) Legierungen mit einem Zinkgehalt von 37 bis etwa 50 %, sie bestehen aus zwei Arten von Kristallen, nämlich aus α-Mischkristallen wie unter a) mit einem Zinkgehalt von 37 % und β-Kristallen, die den Rest des Zinks enthalten.

Die beiden Kristallarten zeigen in mechanischer Beziehung einen bedeutsamen Unterschied die α-Kristalle sind bei gew. Temperatur reckbar, ähneln also noch sehr dem Kupfer, die β-Kristalle dagegen sind bei gew Temperatur spröde und erst bei Rotglut reckbar. Diese Unterschiede sind auch in den beiden Messingsorten vorhanden. bei gew Temperatur, also kalt in stärkerem Maße reckbar sind nur die Messingsorten mit einem 63 % übersteigenden Kupfergehalt, warmreckbar sind dagegen die mit geringerem Kupfergehalt Der Übergang zwischen den beiden Sorten ist allerdings nicht plötzlich, er liegt vielmehr innerhalb eines Intervalls von einigen Prozenten Ferner ist zu bemerken, daß auch das kaltreckbare Messing besonders mit etwa 72 % Kupfer warm gewalzt werden kann, wenn es sehr rein ist

Die gegossenen, ungereckten Kupfer-Zinklegierungen mit über 63 % Kupfer zeigen beim Erhitzen im festen Zustande keine Gefügeveränderungen dagegen gehen bei den warmreckbaren Sorten beim Erhitzen über etwa 500° Umwandlungen vor sich, wie aus dem Erstarrungsdiagramm ohne weiteres ersichtlich ist Bei steigender Temperatur nimmt in Legierungen mit etwa 60 % Kupfer der Gehalt an β-Kristallen ab, um bei etwa 800° ganz zu verschwinden, ein Abschrecken hält diesen Zustand fest Praktische Bedeutung hat dieser Umstand nicht erlangt.

Die *Schmelzintervalle* ergeben sich aus dem Erstarrungsdiagramm, s. auch folgende Tabelle

Kupfer %	Zink %	Schmelzintervall Grad
95	5	
90	10	1040—1050
85	15	975—1000
80	20	975—1000
70	30	910— 950
60	40	890— 900
50	50	850— 860

Die zinkreichen Legierungen verlieren bei länger währendem Erhitzen Zink und zwar naturgemäß besonders im geschmol-

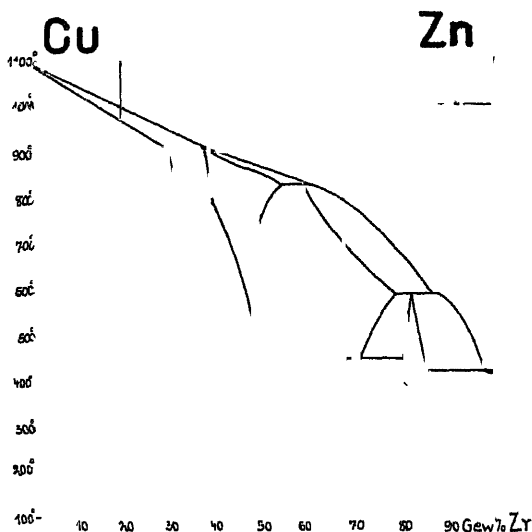


Abb 9

zenen Zustande Durch Schmelzen im Vakuum läßt sich das Zink völlig aus dem Messing entfernen[3])

Die *Dichte* der Kupfer-Zinklegierungen liegt um so höher, je höher der Kupfergehalt ist; gegenüber den Einzelkomponenten zeigen die Legierungen eine Verdichtung Einzelne Dichten sind z B..

Kupfer %	Zink %	Dichte
90	10	8,61
80	20	8,45
66	34	8,30
50	50	8,25

Die *Ausdehnung durch Wärme* ist linear bei 70 % Kupfergehalt 0,00001906

Die *spez Wärme* ist im Mittel 0,0917

ı *mechanischer Hinsicht* übt dei Zusatz von Zink zum Kupfei eine haitende Wiikung aus, jedoch ist diese geiingei, als die des Zinns (s Bronze)

er *Widerstand gegen Deformation* nimmt bei steigendem Zinkgehalt innei halb des Gebietes dei α-Kristalle nicht zu, also bis zu etwa 37% Zink, von da ab erfolgt iasches Steigen Um z B Zylindei von 15 mm Duichm und 15 mm Hohe um 20% zu stauchen, ist innerhalb des Gebietes dei

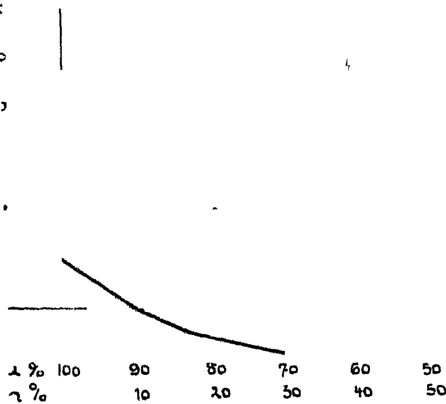


Abb. 10.

α-Kıistalle ein Diuck von im Mittel 5200 kg notwendig, bei 40% Zink ist der notwendige Druck beieits 9500, bei 45% Zink übei 14000 kg (Feststellung des Veıf.). Das Abb 10 (nach Chaipy), welches die Belastungen in kg angibt, die eıfordeiich sind, um Zylindei von 13 mm Hohe um 1 mm zu stauchen, läßt diese Veihältnisse recht klar übersehen. die beste Reckbarkeit hat ein Messing mit 70% Kupfei; bei 50% ist das Material bereits ganz prode.

· *Zerreißfestigkeit* nimmt mit wachsendem Zinkgehalt zunächst allmählich, dann mit dem Auftieten dei β-Kristalle schnellei zu, um bei etwa 44% Zink ein Maximum zu eıreichen, worauf bei weiterem Zinkzusatz ein schroffer Abfall eintiitt Nachstehende Tabelle (nach Kudrimow) gibt einige zahlenmäßigen Angaben übei den Veilauf dei Festigkeit, die Abb. 11 und 12 stellen die Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen verschiedener Forscher in Kurven-

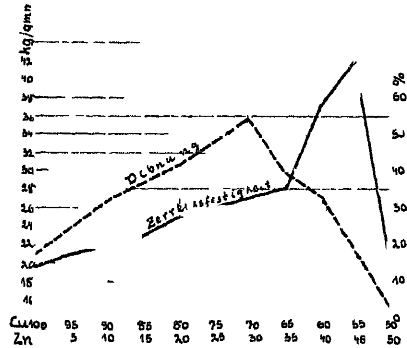


Abb. 11.

zeichnungen dai Alle Angaben beziehen sich auf Rohguß[4])

Kupfer %	Zink %	Zerreißfestigkeit kg/qmm
100	—	19
95	5	21
90	10	22
85	15	23
80	20	25
75	25	26
70	30	27
65	35	28
60	40	37
55	45	42
50	50	20

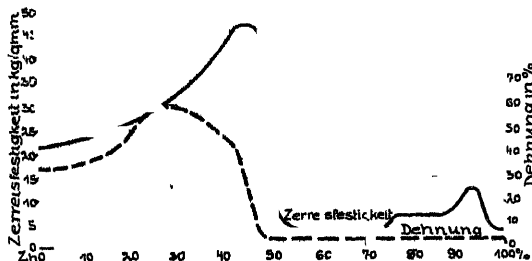


Abb. 12.

Verlauf der *Dehnung* — nach Feststellungen verschiedener Forscher [4])— geht ebenfalls aus Abb. 12 u. 12 hervoi, zwischen den Feststellungen von Kudrimow und

denen von Reason ergeben sich danach beträchtliche Unterschiede, Verfasser fand gelegentlich Werte, die im wesentlichen denen von Kudrimow entsprechen, diese sind daher der nachstehenden Tabelle zugrunde gelegt.

Kupfer %	Zink %	Dehnung %
100	—	18
90	10	32
80	20	42
70	30	55
65	35	40
60	40	33
50	50	3

Demnach steigt die Dehnung zunächst mit steigendem Zinkgehalt sehr stark an und erreicht bei etwa 30% Zink ein Maximum, um dann — also wieder mit steigendem Gehalt an β-Kristallen — abzufallen und bei 50% Zink schon fast auf Null zu sinken.

Der Zusatz von Zink zum Kupfer ermöglicht also die Herstellung von Legierungen mit sehr verschiedenen mechanischen Eigenschaften, insbesondere ist die Herstellung von Legierungen mit guter Festigkeit und gleichzeitig recht hoher Dehnung möglich. Als besonders wichtig sind, wie leicht erkennbar, die Legierungen mit etwa 30% Zink (gute Festigkeit und sehr hohe Dehnung) und die mit etwa 42% Zink anzusprechen (sehr hohe Festigkeit und noch verhältnismäßig gute Dehnung).

Die *Elastizitätsgrenze* bewegt sich ähnlich wie die Zerreißfestigkeit.

Innerhalb eines Intervalls von —40 bis +50° zeigt Messing in seinen physikalischen Eigenschaften kaum Schwankungen. Das Verhalten bei höheren Temperaturen erhellt aus folgender Tabelle (für Messing mit 57% Kupfer).

Temperatur	15—20°	150°	200°	225°	250°
Zerreißfestigkeit kg qmm	39,5	30,8	26,8	23,5	21,4
Dehnung %	25,0	30,0	42,0	37,3	37,5

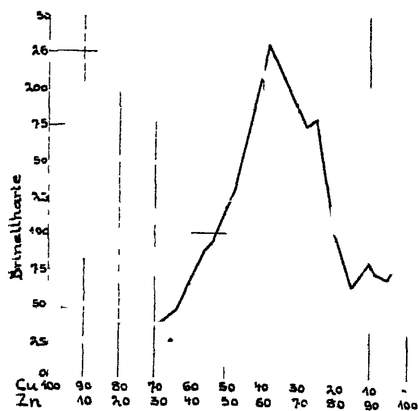


Abb. 13

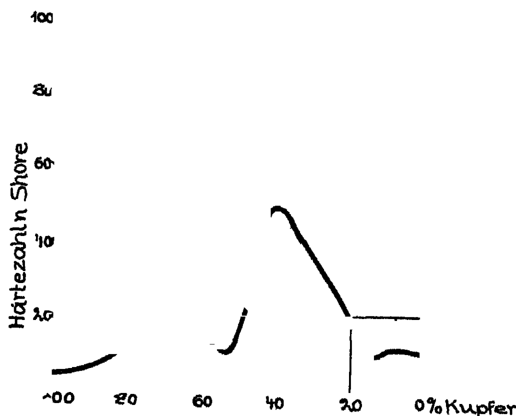


Abb. 14

Oberhalb 100° nimmt also die Zerreißfestigkeit merklich ab[8]).

Im Verlauf der *Härte* ist eine entsprechende Tendenz zu erkennen, wie bei der Festigkeit. Die Abb. 13 u. 14 geben die Kurven für den Verlauf der Shorehärte und der Brinellhärte (letztere nach Feststellungen des Verf.) wieder. Danach ändert sich die Härte zunächst mit steigendem Zinkgehalt nur sehr wenig, erst beim Übergang zum warmschmiedbaren Messing, also mit dem Auftreten der β-Kristalle steigt die Härte mit zunehmendem Gehalt daran recht schnell, um bei etwa 60% Zink, also später als die Zerreißfestigkeit, ein Maximum zu erreichen.

Zusätze von Zinn und Blei, wie sie gelegentlich vorkommen, erhöhen die Härte, der Zinnzusatz gibt den Übergang zur Bronze (s. d.), der Bleizusatz ist insofern von praktischer Bedeutung, als er wie bei den Kupfer-Zinnlegierungen die Bearbeitbarkeit mit schneidenden Werkzeugen merklich verbessert. Arsen in geringen Mengen (einige Hundertstel %) wirkt günstig beim Guß (Dünnflüssigkeit!), erzeugt aber beim Walzen Risse[6]).

Wärmebehandlung des Gusses ist bei den

Kupfer-Zinklegierungen von weniger großem Einfluß, als bei den Kupfer-Zinnlegierungen, schnelle Abkühlung ergibt nach Feststellungen des Verfassers eine etwas höhere Härte, als langsame Abkühlung Die Unterschiede sind aber sowohl beim kalt- wie beim warmreckbaren Messing recht gering. Beim warmschmiedbaren Messing wirkt das Abschrecken aus Temperaturen über 500° der Sprödigkeit entgegen

Von großer praktischer Bedeutung ist bei den Kupfer-Zinklegierungen die Änderung der Eigenschaften durch eine Reckbehandlung (Schmieden, Pressen, Ziehen usw), an die sich eventl. eine Glühbehandlung anschließt Kaltreckung erhöht in allen Fällen die Festigkeit unter Abfall der Dehnung, anschließendes Glühen ergibt einen Abfall der Festigkeit unter Anstieg der Dehnung In kalt gewalztem und dann geglühtem Material fand Charpy folgende Festigkeiten·

ık %	0	10,1	18,4	30,2	40,4	44,7	49,7
ıreißfestigkeit kg/qmm	21,8	24,1	26,8	28,9	38,4	48,0	10,0

Die Reck- und Glühbehandlung hat also – wenigstens innerhalb der Grenzen eines praktisch wichtigen Zinkgehalts — eine Verbesserung der Festigkeit gegenüber dem Rohguß im Gefolge

Kaltreckung zwecks Verfestigung kommt n Betracht vor allem für die Messinge mit bis zu etwa 37% Zink (α-Messing) In welcher Weise die Kaltreckung wirkt ist insbesondere von Grard geklärt worden[7]). Das Kurvenbild 15 gibt die wichtigsten Feststellungen von Grard wieder Danach steigen naturgemäß bei Kaltreckung (Kaltwalzen) die Festigkeit und die Elastizitätsgrenze, während die Dehnung sinkt Die Änderung der Eigenschaften geht bei wachsender Kaltreckung zunächst schnell, dann langsamer vor sich In einem Messing mit 67% Kupfer läßt sich demnach durch Kaltreckung die Festigkeit auf über 65 kg/qmm, die Elastizitätsgrenze auf über 50 kg/qmm steigern,

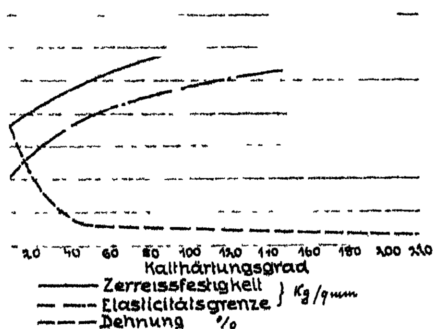


Abb. 15

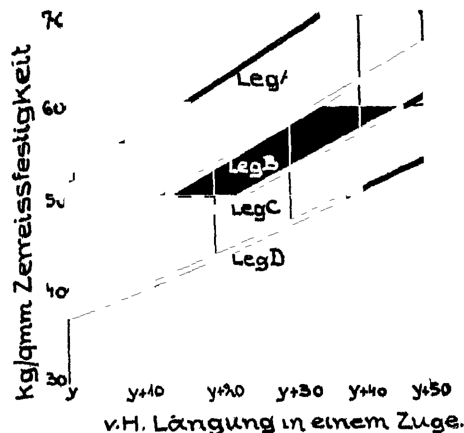


Abb 16.

ıerbei sinkt allerdings die Dehnung auf enige Prozent. Diese für die eine Messingrte gemachten Feststellungen gelten undsätzlich für kalt reckbares Messing berhaupt

Das warm schmiedbare Messing erfährt ıuch Warm-Pressen oder -Walzen eine ertvolle Steigerung seiner technischen ıgenschaften. Während eine Legierung it 57—60% Kupfer im gegossenen Zuand eine Festigkeit von etwa 37 kg/qmm ıd 25% Dehnung besitzt, werden im geeßten Zustand bis 50 kg/qmm Festigeit bei 35% Dehnung erreicht. Durch anhließendes Kaltziehen der Preß- oder Walzstangen wird die Festigkeit noch stark gesteigert bis zu Beträgen von etwa 70 kg/qmm, hierbei fällt naturgemäß die Dehnung entsprechend.

Das Diagramm Abb. 16 zeigt, wie in verschiedenen Legierungen die Festigkeit durch zunehmende Kaltreckung steigt (nach von Mollendorff)[8]). Der Kupfergehalt der betreffenden Legierungen ist schätzungsweise·

A = 56 %
B = 58,5%
C = 60 %
D = 62,5%.

Bemerkt sei, daß in kaltgerecktem Messing (wie auch in anderen Metallen) u. U. Spannungen vorhanden sind, die ein vorzeitiges Reißen beim Gebrauch oder sogar bei ruhiger Lagerung bewirken.

Erhitzen nach dem Recken laßt Streckgrenze und Festigkeit wieder sinken, die Dehnung steigen[9]). Bis zu einer Temperatur von 250° tritt im kaltgereckten α-Messing beim Erhitzen keine Einwirkung ein, den Verlauf der Vorgänge bei hoherem Erhitzen charakterisiert Grard folgendermaßen

(Die Mitteilungen gelten fur ein Messing mit 33% Zink) Von 250—400° steigt die Dehnung auf etwa 40%, die Zerreißfestigkeit sinkt auf etwa 40 kg/qmm, die Streckgrenze auf 20 kg/qmm Bei weiterem Erhitzen bis auf 750° nimmt die Dehnung noch weiter zu und erreicht schließlich ihren Hochstbetrag, 70% und daruber, die Festigkeit sinkt allmahlich auf 30 kg/qmm Gluhen bei 750°—830° erteilt dem Messing die großtmogliche Weichheit, die Zerreißfestigkeit sinkt sehr, bei noch hoherem Erhitzen tritt Verbrennen ein, Festigkeit und Dehnung sinken In der Praxis soll man beim Ausgluhen 800° nicht überschreiten. Das Diagramm Abb 17 gibt die Ergebnisse Grards im einzelnen wieder. Hier sind fur verschiedene Kaltreckungsgrade (50, 125 und 300°) die Änderungen von Zerreißfestigkeit und Dehnung mit der Anlaßtemperatur eingezeichnet Es zeigt sich, daß bei geringer Kaltreckung die Temperaturen sich etwas nach oben verschieben Wichtig ist, daß bei geringer dimensionierten Stucken, z. B. dunnen Drahten, die Glühwirkungen bei niedrigeren Temperaturen bzw. kurzeren Gluhdauern auftreten.

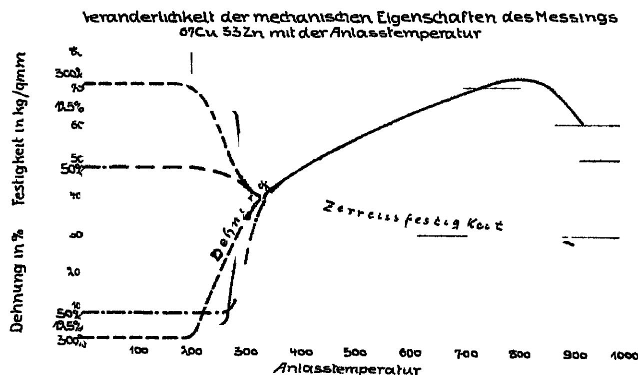


Abb 17

Messing mit 10% Zink zeigte nach den Versuchen von Grard grundsätzlich die gleichen Erscheinungen, die ersten Einflusse des Erhitzens zeigten sich aber erst bei 300°, im ubrigen war das Bild ziemlich das gleiche

Weidig stellte folgende Beeinflussung eines hartgezogenen Messingdrahtes mit rund 28% Zink durch verschiedenes Gluhen fest: [9])

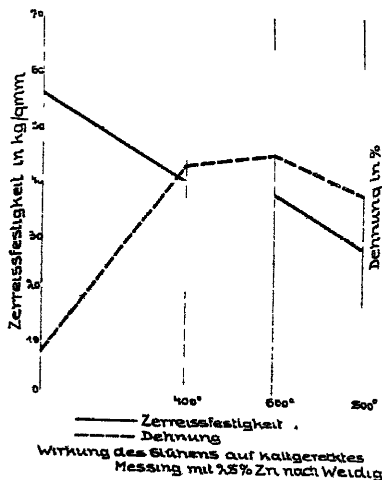


Abb. 18

Glühbehandlung	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %	Biegezahl
Keine (Anlieferungszustand)	55,67	7,8	20,0
1 Std. bei 400° gegl	40,10	42,0	27,0
1 Std bei 600° gegl.	38,27	45,0	31,0
1 Std. bei 800° gegl	26,81	37,5	16,5

(vgl. auch das Diagramm Abb 18). Hiernach tritt also eine Schädigung des Materials infolge Abfalls der Dehnung und Biegezahl (beginnende deutliche Brüchigkeit bei 800° ein, ein Ergebnis, das die Grardschen Feststellungen bestätigt.

ie *Farbe* der Messinge ändert sich mit dem Zinkgehalt, jedoch nimmt nicht etwa die rote Farbe des Kupfers durch steigenden Zinkzusatz ganz gleichmäßig ab, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht

Zink %	Farbe
0—3	rot
3—10	gelbrot
10—37	gelb
37—46	rötlichgelb mit gelbem Ton
46—57	rötlichgelb
57—60	gelblichrot
60—70	weiß

Der färbende Einfluß des Kupfers verschwindet demnach erst bei Zinkgehalten, die oberhalb der Grenze liegen, bis zu der die Legierungen noch als Messing zu bezeichnen sind und technische Bedeutung haben.

e *elektrische Leitfähigkeit* des Kupfers wird schon durch geringe Zinkzusätze stark herabgesetzt, sie ist bei 5% Zink bereits auf die Hälfte, bei 20% auf rund $^1/_3$ gesunken. Bei dem für elektrische Apparate viel benützten warmschmiedbaren Messing ist zu beachten, daß die Leitfähigkeit bei weniger Kupfer etwas besser ist:

ıpfer %	56	58,5	60	62,5
ektr. Widerstand likro-Ohm/cm	5,4	5,8	6,0	6,7

emische Widerstandsfähigkeit[10]. In trockener Luft ändern sich die Messinge nicht, n feuchter nehmen Messinggegenstände einen wenig schönen bräunlichen, grünichen oder sogar schwarzen Ton an, anscheinend um so mehr, je höher der Zinkgehalt ist.

Bezüglich des Widerstandes gegen stärkere chemische Einflüsse (saure Flüssigkeiten, Seewasser) ist allgemein zu sagen, daß die hochzinkhaltigen β-Kristalle viel stärker angegriffen werden, als die α-Kristalle; in den warmschmiedbaren Messingen wird daher das Zink sozusagen herausgelöst. Von Verunreinigungen oder Zusätzen sollen Zinn und Aluminium verbessernd auf den Korrosionswiderstand, Nickel, Eisen und Blei dagegen ungünstig wirken.

Gegen Seewasser sind daher die hochprozentigen Kupfer-Zinklegierungen recht beständig, am besten brauchbar ist von reinen Messingen das mit 70% Kupfer, allerdings wird durch Seewasser das Zink auch aus diesen Legierungen allmählich ausgelaugt. Ein Zusatz von 2% Blei oder 1% Zinn zum 70%igen Messing soll dessen Widerstandsfähigkeit sehr verbessern. Im kaltgereckten Zustand ist die Einwirkung korrodierender Mittel noch stärker, wenn nicht Bedenken hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften dem entgegenstehen, sollten solche Teile also immer angelassen werden.

In schwefelsäurehaltigem Minenwasser verhielt sich nach Versuchen von Jones Messing mit 58% Kupfer zwar schlechter, als hochkupferhaltige Bronzen, aber besser als Manganbronze.

Materialprüfung: Grundlage für die Prüfung der Messinge sind die chemische Untersuchung sowie die für Metalle allgemein üblichen mechanischen Proben (Härtebestimmung nach Brinell, Zerreißversuch usw.).

Formgebung der Kupfer-Zinklegierungen. Messing ist zunächst ein gutes Gußmaterial. Als Zusammensetzungen für den Guß werden recht verschiedene gewählt, es kommt fast jedes Messing innerhalb der Grenzen von etwa 90 bis herunter zu 55% Kupfer als Guß vor. Meist dürfte ein Kupfergehalt von etwa 67% vorliegen (Gelbguß), wenn man den besonders benannten Tombak (Rotguß) mit etwa 90% Kupfer hier ausscheidet. Gewöhnlicher Messingguß ist -- infolge der reichlichen Verwendung von Altmaterial sowie unreiner Einsatzmaterialien — meist sehr stark mit Blei, Eisen, Zinn und noch anderen Metallen verunreinigt. Zum Dickflüssigwerden sowie zu Seigerungen neigen die Kupfer-Zinklegierungen nicht. Bei höheren Zinkgehalten droht — besonders bei Überhitzung — sehr die Gefahr des Herausbrennens von Zink aus der Legierung.

Die *Schwindung* ist für eine Legierung mit 16% Zink etwa 2,17%, für 33% Zink 1,6 bis 2,0%, bei noch höheren Zinkgehalten nimmt die Schwindung zu, dagegen setzt teilweiser Ersatz des Zinks durch Zinn (Übergang zur Bronze) sie herab: bei 12% Zink und 6% Zinn ist sie nur 1,3%[11].

Die Legierungen mit weniger als 37% Zink lassen sich gut kalt walzen und ziehen, über die Einwirkung auf das Material dabei s. oben. Es kann mit verhältnismäßig starker Abnahme in den einzelnen Stichen gerechnet werden, jedoch müssen wegen der eintretenden Kalthärtung zwischen die Stiche Glühungen eingeschaltet werden. Diese hochprozen-

tigen Legierungen lassen sich auch warm walzen — vorausgesetzt daß die Materialien sehr rein sind. Soll bei der Bearbeitung durch das Walzen auch eine Härtung erzielt werden, so muß naturgemäß die Walzung kalt vorgenommen werden. Die erwalzten Produkte lassen sich zu feinen Drähten ausziehen, in Blechform stellt das Messing mit mehr als 63% Kupfer, insbesondere das mit 72% Kupfer ein ausgezeichnetes Material für die Ziehbehandlung dar. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß das hartgezogene Material sehr zur Ausbildung von Spannungen neigt, die zum Reißen des Messings bei der Lagerung führen können. Erhitzen nach der Fertigbearbeitung auf Temperaturen von etwa 250°, wobei wie oben mitgeteilt wurde, die mechanischen Eigenschaften noch nicht ungünstig beeinflußt werden, behebt diese Spannungen, näheres darüber ist der einschlägigen Literatur zu entnehmen[12]).

Eine der wichtigsten Anwendungen des Messings in dieser Verarbeitungsweise ist die Herstellung von Patronenhülsen, ein Umstand, der dem Messing mit etwa 64 bis 72% Kupfer den Namen Patronenmessing eingebracht hat. Beim Ziehen der Hülsen und anderer derartiger Körper sind naturgemäß wie beim Kaltwalzen zwischen den einzelnen Kaltzügen Glühungen einzuschalten[13]).

Messing mit weniger als 63% Kupfer läßt sich nur warm verarbeiten, daher der Name „warmschmiedbares Messing" dafür. Die Formgebung geschieht bei diesem entweder durch Warmwalzen oder neuerdings immer mehr durch Spritzen nach dem Dickschen Preßverfahren auf der Strangpresse, die hier erzeugten Stangen können durch anschließendes Ziehen noch gehärtet werden. Abschnitte profilierter Stangen werden häufig unmittelbar als Apparateteile — besonders in der Elektrotechnik — verwandt. Bei einem großen Teil solcher Stücke geschieht die Körperformgebung aber so, daß zunächst auf der Strangpresse Rundstangen gespritzt werden, die in Abschnitte zersägt werden, diese Abschnitte werden dann in einem zweiten Warmpreßvorgang ähnlich wie in der Gesenkschmiede zu Formkörpern verarbeitet[14]).

Sollen die Stücke auch bei gew. Temperatur noch Reckbarkeit, also Kaltreckbarkeit besitzen, so wählt man den Kupfergehalt näher an 63% heran, bzw. nimmt sogar diesen Kupfergehalt unmittelbar. Die Warmpreßbarkeit wird dann allerdings etwas schwieriger, ist aber immerhin noch durchaus genügend, sie wächst mit steigendem Zinkgehalt.

Die *Bearbeitungsmöglichkeit* mit schneidenden Werkzeugen ist um so besser, je härter das Messing ist, das warmschmiedbare Messing ist also besser bearbeitbar, als das kaltreckbare. Je niedriger der Kupfergehalt ist, desto besser ist wieder bei den warmschmiedbaren Messingen die Bearbeitungsmöglichkeit, die außerdem noch durch einen Bleigehalt von einigen Prozenten gehoben wird. Für kleine zu bearbeitende, wenig beanspruchte Massenartikel wie Schrauben u. dgl. wird daher warmschmiedbares Messing geringen Kupfergehalts (etwa 56%) mit einem Bleigehalt von mehreren Prozent gern verwandt. Warm gepreßtes Messing ist besser bearbeitbar, als gegossenes.

Messing läßt sich löten aber nicht schweißen. Als Lote kommen Hartlote, die selbst Messinge sind, in Betracht und zwar wird je nach der Zusammensetzung des zu lötenden Messings ein Lot genommen, das leichter schmelzbar ist, also einen geringeren Kupfergehalt hat, als das zu lötende Messing selbst.

Einzelne Messinge eignen sich infolge ihrer schönen gelben Farbe besonders zur Herstellung zu vergoldender Gegenstände.

Beizen und *Mattieren* geschieht mit Salpeter- oder Schwefelsäure, als unsichtbarer Schutzanstrich dient Zaponlack.

Zum Ätzen und Brünieren finden eine große Menge verschiedener Präparate Anwendung. Z. B. wird brüniert mit Lösungen von Kaliumpermanganat und Eisenvitriol, ferner mit Lösung von arseniger Säure.

Zum Schwarzfärben dient besonders ammoniakalische Kupferkarbonatlösung.

Zum Patinieren wird mit Schwefelleber vorgefärbt (hellbraun) und dann mit Kupferazetatlösung nachbehandelt[15]).

Verwendung. Die Messingsorten finden in der Technik eine sehr umfangreiche Verwendung, wobei die ganz verschiedenen Eigenschaften bei verschiedenen Kupfergehalten naturgemäß von Bedeutung sind. Die hochkupferhaltigen Legierungen dienen in Form von Guß sowie auch verarbeitet zu ähnlichen Zwecken wie die Bronzen, also zu Lagern, Kolbenringen usw., ferner als Material für zu vergoldende Schmuckgegenstände sowie auch ohne Vergoldung zu dem gleichen Zweck, ferner zu Knöpfen, Flittergold, Bronzefarbe usw. Messing mit 65—72% Kupfer dient zu Patronenhülsen. Material mit gleichem oder auch geringerem Kupfergehalt ist das Gußmessing (Gelbguß), das es in sehr verschiedenen Güteabstufungen gibt und das zu Armaturen, Hähnen, Lagern, Röhren usw. verwandt wird. Noch weniger Kupfer enthaltendes Material — also das warm-

schmiedbare Messing — wird, vor allem im gepreßten Zustande, zu elektrischen Armaturen, Apparateteilen, Schrauben, Nieten gebraucht, ferner zu Geschoßzündern. Eine ganze Reihe von Messingen sind die Hartlote, die je nach dem Verwendungszweck verschieden zusammengesetzt sind.

Als *Ersatz* des kaltreckbaren Messings kommen in Betracht weiches Eisen und Preßzink, das letztere bildet auch einen Ersatz für warmschmiedbares Messing.

Messing dient selbst vielfach als Ersatz für Bronze, insbesondere machen die Spezialmessinge (s. u.) den Bronzen starken Wettbewerb, da sie zum Teil diese sogar in den Festigkeitseigenschaften übertreffen.

Messingabfälle werden eingeschmolzen und, mit Neumaterial versetzt, zu neuen Güssen verwandt; hierbei wird jedoch meist durch Verunreinigungen (Lotnähte u. dgl.) im neuen Material nicht die Reinheit erzielt, die eigentlich zu erwarten wäre.

Handelsformen. In den Handel kommt Messing in Form von fertigem Guß, von Gußbarren, von Stangen, Röhren, Blechen (kaltreckbares Messing), Drähten.

Die besonderen Vorzüge der Messinglegierungen als Kupferlegierungen liegen in ihrer ausgezeichneten Verarbeitbarkeit, einmal des kaltreckbaren Messings bei gewöhnlicher Temperatur durch Walzen und Ziehen, und des warmschmiedbaren Messings in Rotglut durch Walzen und Pressen. Die Möglichkeit, die verschiedensten Festigkeitseigenschaften durch verschiedene Legierung und Behandlung zu erzielen, sind weiter von Bedeutung, ebenso der unter Umständen gute Korrosionswiderstand.

Technisch wichtige Messinggruppen. Die Bezeichnung Gußmessing ist ein sehr unbestimmter Begriff, er umfaßt Legierungen der verschiedensten Zusammensetzung. Aus dem vorstehend allgemein Ausgeführten läßt sich entnehmen, daß die Eigenschaften je nach dem Kupfergehalt sehr verschieden sind. Bemerkt sei noch, daß unter feinem Gußmessing eine Legierung mit 67—80 % Kupfer zu verstehen ist, die außer Zink oft noch einen Gehalt an Blei bis zu 3 % hat, um eine bessere Bearbeitbarkeit zu erzielen. Gewöhnliches Gußmessing enthält 60—65 % Kupfer und mehrere Prozent Blei, Eisen sowie auch Zinn. Es ist das in der Gelbgießerei verwandte Metall (zu Hausgerät, Lampen, Mörsern usw.).

Im Gegensatz zum Gußmessing ist das Tafel- oder Blech- oder Drahtmessing, dessen Kupfergehalt zwischen 66 und 73 % schwankt, ziemlich frei von Verunreinigungen, da diese die Walzbarkeit herabsetzen würden. Der Gehalt an Blei und Eisen, die hier einzig als Verunreinigungen in Betracht kommen, erreicht höchstens einige Zehntel %, für bestimmte Zwecke, z. B. Rohre oder Patronenhülsen ist er noch geringer (einige Hundertstel %).

Der Zusammensetzung nach sind folgende Gruppen von Kupfer-Zinklegierungen zu unterscheiden:

1. Tombak (in gegossener Form auch Rotguß genannt) mit einem Kupfergehalt von über 80, meist über 82 %.

2. Kaltreckbares Messing im eigentlichen Sinne, Tafelmessing, Blechmessing, mit mindestens etwa 63 % und höchstens 80 % Kupfer.

3. Warmschmiedbares Messing mit 56—63 % Kupfer.

4. Messinglote, Hartlote oder Schlaglote mit einem Kupfergehalt von 40—55 % und mehr, oft noch mit Zinn oder auch Silber versetzt.

— — —

Die Verwendung der einzelnen Gruppen und besonders benannten Legierungen.

1. Tombak dient im wesentlichen als Rotguß zur Herstellung von Armaturen, Kolbenringen, Lagern, spielt also eine ähnliche Rolle wie die Bronze, ist aber weicher und zäher als diese. Ferner wird er verwandt zu kunstgewerblichen Artikeln (evtl. vergoldet), zu unechtem Blattgold, zu Bronzefarben, als Knopfmetall; in Frankreich dient er zur Herstellung von Infanteriegeschossen.

Als Einzellegierungen bzw. besondere Benennungen sind aufzuführen:

(Tabelle s. S. 496 oben.)

2. Das kaltreckbare Messing im eigentlichen Sinne ist besonders wichtig in der Form von Blechen und daraus geformten (gezogenen) Gegenständen, als Draht, ferner als Material für den Maschinenbau (Lager, Turbinenschaufeln), ebenso wie Tombak findet es Verwendung im Kunstgewerbe, dient auch wie dieser zur Herstellung von unechtem Blattgold und Bronzefarben. Seine Verwendung zu Patronenhülsen wurde oben bereits erwähnt.

Besonders zu nennende Einzellegierungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

(Tabelle s. S. 496 unten.)

Name	Kupfer %	Zink %	Zinn %	Sonstige Zusätze %	Bemerkungen
Tombak dunkelrot . .	92	8	—	—	
Tombak rot	88	12	—	—	
Tombak hellrot . .	84	16	—	—	
Tombak goldgelb (Blattgold)	82	18	—	—	
Tombak blaßgelb	80	20	—	—	
Tissiers Metall	97	2	0,5	Arsen 0,5	
Flanschenmetall .	92	5	2	etwas Eisen und Blei	
Lokomotivkolben .	88,5	9	2,5	—	Legierungen für den Maschinenbau (Rotguß) ähnlich den Kupfer-Zinn-Bronzen (s. d.)
Maschinenbronze für Dampfschieber, Amer. Rotguß . .	87	10	2	1 Blei	
Kolbenringmetall	84	8,5	3	4,5 Blei	
Oreide . .	90	10	—	—	goldähnl. Farbe z. Verg. bes. geeign.; Legierungen f. kunstgewerbliche Gegenstände, Schmuck usw.
	80	15	5	—	
Pariser Talmigold .	90	9	—	1 Gold	
	87	12	1	—	
Goldkupfer . .	90	8	—	2 Blei	
Mannheimer Gold	84	9	7	—	für Knöpfe
Similor .	89	10	1	—	
Tournaymetall . . .	83	17	—	—	für Schmuck a. dünnen Blech, Knöpfe
Pinch-Beak .	89—94	11—6	—	—	
Blattgold, unechtes; Flittergold; Goldschaummetall	77—85	23—15	—	—	
Bronzefarbe hell . . .	83	17	—	—	
Bonzefarbe rot .	90—94	10—6	—	—	
Arkometall . . .	80	20	—	—	
Geschoßmessing . . ; Kugelmessing . . .	90	10	—	—	franz. Infanterie-Geschosse
Gewehrbeschläge . .	80	17	3	—	
Standbildbronze (s. im übr. unter Bronze) .	90	7	3	—	

Name	Kupfer %	Zink %	Zinn %	Blei %	Sonstige Zusätze %	Bemerkungen
Messingblech . . .	62—72	37—28	unt. 0,5	bis 1	Eisen in Spuren	
Messingdraht . . .	70—72	30—28	bis 0,2	bis 0,8	—	
Patronenmessing.	65—72	35—28	—	höchst. 0,2	Eisen höchst. 0,2	Patronen- u. Kartuschhülsen
Turbinenschaufeln	67—76	32—24	bis 0,1	bis 0,2	Eis. bis 0,2	
Autolagermetall . .	77	12	11	—	—	
Helmetmetall . . .	72	28	—	—	—	gut federnd
Cameliametall . . .	70	10	4	15	Eisen 0,6	
Nippsachenbronze .	79	17	3	1	—	
Gußmessing für Feinguß . . . . ; Bristolmessing . . ; Princemetall . . ; Stirlingmetall . . .	60—75	39—22	bis 2	bis 3	—	
Zymbelmetall . .	78	22	—	—	—	für Gongs, Tamtams
Goldschaummetall .	78	22	—	—	—	
Blattgold, unecht .	77 und mehr	23 und weniger	—	—	—	
Cuivre poli . . . . ; Musivgold	70	30	—	—	—	goldähnl. Farbe, f. kunstgewerbl. Gegenstände; insbes. mit nachträglicher Vergold.
Mosaikgold	68	32	—	—	—	
Hamiltonmetall . .	67	33	—	—	—	
Japanmessing . . .	67	33	—	—	—	
Mosaisches Gold .	65	35	—	—	—	
Chrysorin	63—72	37—28	—	—	—	

3. Das warmschmiedbare Messing kommt in den Handel als Halbfabrikat vorzugsweise in der Form von Stangen (rund, kantig oder profiliert). Es findet ausgedehnte Verwendung im Apparate- und Maschinenbau, besonders für elektrische Apparate[16]).

Legierungen sehr geringen Kupfergehaltes, schon fast nicht mehr als Messing im eigentlichen Sinne zu bezeichnen und bereits eine weiße Farbe zeigend („Weißmessing") dienen zur Herstellung von Knöpfen usw., sie haben einen Kupfergehalt von 45—55%, Rest Zink.

Name	Kupfer %	Zink %	Zinn %	Blei %	Bemerkungen
Navalbrass	62	37	bis 0,5	bis 0,5	
Muntzmetall	60	40	—	—	für Schiffsbeschläge Schraubenmuttern
Yellowmetall	57—62	43—38	—	—	für Schiffsbeschläge Schraubenmuttern
Bobierres Metall	58—66	42—34	—	—	
Or Moulu, Vergoldbronze	58	25	17	—	für Kunstgewerbe
Messing für Schilder usw.	57	30	—	3	
Knopfmetall	62	32	6	—	
	61	29	10	—	
	56	44	—	—	
Glanzmessing	60	40	—	—	
Parsons Weißmessing Bathmetall, weißes Knopfmetall	55 und weniger	45 und mehr	—	—	

4. Hartlote sind Kupfer-Zinklegierungen, die zum Löten von Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber, Gold, Silber dienen. Die wichtigen Eigenschaften dieser Legierungen sind Leichtflüssigkeit und je nach der Beanspruchung der Lötung eine gewisse Hämmerbarkeit (Reckbarkeit). Je nach der Art des zu lötenden Materials ist das Lot so zu wählen, daß sein Schmp. unterhalb dem des zu lötenden Materials liegt. Für Messinglötungen z. B. muß also das Lot einen geringeren Kupfergehalt haben als das zu lötende Messing. Der Kupfergehalt der Lote liegt unter Berücksichtigung dieses Umstandes zwischen 40 und 55 bzw. noch mehr Kupfer.

Häufig erhalten die Lote einen Zinnzusatz. Dieser ist, wenn er einige Prozente beträgt, insofern von Vorteil, als er die Leichtflüssigkeit verbessert, er setzt jedoch, bereits wenn er nur in Mengen von nur 1% vorliegt, die Hämmerbarkeit bedeutend herab. Aus diesem Grunde muß häufig von seiner Verwendung Abstand genommen werden.

Besser wirkt ein Zusatz von Silber, das sowohl hinsichtlich der Leichtflüssigkeit wie auch der Hämmerbarkeit günstig wirkt.

Schwirkus[17]) empfiehlt als Messinglote die folgenden:

Kupfer %	Zink %	Silber %	Anwendung
53	43	4	für hochschmelzende Messingsorten, Patronenmessing Tombak usw.
48	48	4	mittlere Sorte
42	52	6	für Messingbleche und Drähte
43	48	9	allgemein für zweite Lötungen
38	50	12	sehr schnellflüssig, für dritte Lötungen.

5. Spezialmessinge. Eine besonders hohe Bedeutung haben eine ganze Anzahl von Kupfer-Zinklegierungen erlangt, die auf der Grundlage der Zusammensetzung des warmschmiedbaren Messings aufgebaut noch besondere Zusätze erhalten haben. Einmal handelt es sich um Legierungen des warmschmiedbaren Messings mit Eisen (bis zu etwa 3%), wobei aus Gründen der Herstellung neben dem Eisen noch Mangan in der Legierung enthalten ist. Ferner werden eine Reihe von Legierungen in den Handel gebracht, die ebenfalls grundsätzlich wie ein warmschmiedbares Messing zusammengesetzt sind, außerdem aber noch Nickel oder Aluminium oder Mangan bzw. mehrere dieser Zusätze enthalten. Endlich werden auch Zusätze von Chrom, Wolfram oder Vanadin gegeben, meist mit den andern oben genannten Metallen zusammen.

Als typisch sei von diesen Legierungen

das Duranametall zunächst näher besprochen[18]).

Seine Zusammensetzung ist etwa:

65% Kupfer
30% Zink
1,7% Eisen
1,7% Aluminium
2,2% Zinn.

Die wesentliche Wirkung des Eisengehaltes liegt darin, daß er die Festigkeitseigenschaften gegenuber denen des gewohnlichen Messings sehr verbessert. Je nach der Behandlung (Guß oder gewalzt oder gewalzt und gegluht) lassen sich verschiedene Härtegrade erzielen, vom weichen Material mit einer Festigkeit von 35 kg/qmm und 30 und mehr % Dehnung bis zum harten Material mit uber 70 kg/qmm Festigkeit und etwa 7% Dehnung Im gegossenen Duranametall werden Festigkeiten von etwa 58 kg/qmm und bis zu 25% Dehnung erreicht Eine besondere Qualitat fur Stanzzwecke hat 12—13 kg/qmm Streckgrenze bei etwa 42 kg/qmm Festigkeit und uber 50% Dehnung Das Metall ist in Rotglut schmiedbar. Es zeichnet sich ferner durch einen guten Korrosionswiderstand vor allem auch gegen Seewasser aus, weshalb es im Schiffbau ein beliebtes Konstruktionsmaterial geworden ist, ebenso in der chemischen Industrie z. B. als Material für Holländermesser.

In der Literatur finden sich auch besonders noch Angaben über den günstigen Einfluß des Aluminiums auf Messing. Ein Zusatz bis zu 4% erhoht nicht nur Festigkeit und Dehnung, sondern auch den Widerstand gegen Stoß und gegen korrodierende Einflusse[19]).

Außer dem Duranametall werden noch eine ganze Reihe von ähnlichen Legierungen auf den Markt gebracht. Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht, in ihr sind auch die Spezialmessinge abweichender Zusammensetzung mit aufgenommen. Bemerkt sei noch, daß leider viele dieser Legierungen falschlich oder zum mindesten sehr unklar als Bronzen bezeichnet werden, der Grund dafür liegt darin, daß sie als Ersatz fur die eigentliche Bronze angeboten und auch wirklich verwandt werden[20]).

Name	Kupfer %	Zink %	und	Bemerkungen
Duranametall .	65	29	etwa 2% Eisen etwa 2% Zinn etwa 2% Aluminium	s. o.
Deltametall . . .	54—58	39—42	etwa 1% Eisen etwa 1% Mangan bis 2% Blei	ähnlich dem Duranametall, guter Widerstand gegen Korrosion. gewalzt· Zerreißfestigkeit etwa 60 kg/qmm, Streckgrenze etwa 22 kg/qmm, Dehnung etwa 12 %
Aichmetall. . .	60	38	2% Eisen	hohe Härte, guter Korrosionswiderstand
Parsons Manganbronze fur Guß .	56	41	1,4% Eisen 0,7% Zinn 0,5% Aluminium 0,1% Mangan	
Parsons Manganbronze fur Blech, Draht	60	37,5	1,5% Eisen 0,7% Zinn 0,15% Mangan	
Tobinbronze	59—61	37—38	0,2% Eisen etwa 1% Zinn	
Aluminiummessing .	63	34	3% Aluminium	Sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Pulvergase
Sterrometall	55—60	42—38	2—3% Eisen	hohe Elastizität, für Preßzylinder verwandt
Hohenzollernbronze.	etwa 52	etwa 40	1% Nickel 1% Eisen bis 4% Mangan bis 2% Aluminium	sehr fest und zähe, geschmiedet: Zerreißfestigkeit bis 60 kg/qmm, Streckgrenze bis 24 kg/qmm, Dehnung b. 30%

Literatur:

Allgemeines Thurston, „Alloys, brasses and bronzes", New York 1905. Ledebur, „Die Legierungen und ihre Anwendung für gewerbliche Zwecke", IV. Aufl., bearb von O Bauer, Berlin 1913. Charpy, Dingl. Journ. **313,** 99.

Bornemann, Die binären Metallegierungen, Halle 1912 Gürtler, „Metallographie", Berlin 1912 Carpenter u. Edwards, Internat. Ztschr. f. Metallographie **1911,** 156.

Turner, Institute of Metals 1912.

Kudrimow, „Monographie der Kupfer-Zink-Legierungen" Petersburg 1904. Reason, Foundry 1912, Stahl u. Eisen **1913,** 523.

Rudeloff, Internat. Kongreß f. die Materialprüfungen der Technik 1909, Kopenhagen. Bregowsky u. Spring, desgl 1910, New York.

Johnson, Engineering **1912,** 93; Intern Ztschr. f. Metallographie **1912,** 273. Hoyt, Intern. Ztschr. f. Metallographie **1914,** 234 Sperry, Metallurgie **1906,** 607.

Grard, Revue de Métallurgie 1909; Metallurgie **1910,** 651.

v. Mollendorff, Ztschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **1911,** 23

Grard, s. unter 7. Weidig, Verh. des Vereins z. Beförd. des Gewerbfl. **1911,** S. 455. Stahl u. Eisen **1912,** 64. Bengough u. Hudson, Chemical Engineering **1911,** 21; Stahl u. Eisen **1911,** 521. Mathewson u. Philipps, Ferrum **1917,** 123.

Diegel, Stahl u Eisen **1904** 567. Brühl, Institute of Metals 1911; Intern. Ztschr. f. Metallographie **1912,** 119. Bengough, Institute of Metals 1911, Engineering **1911,** 6. Jones, Metallurgie **1906,** 167.

Wüst, Metallurgie **1909,** 1769. Murray, Metallurgie **1910,** 275.

Diegel, Metallurgie **1906,** 368. Howard, Iron Age **1914,** 1126. Stahl u. Eisen **1914,** 1001. Merica u. Woodward, Ferrum **1917,** 44.

Vogel, Metallurgie **1904,** 271.

Adler, Ztschr. des Vereins Dtsch. Ing **1913,** 1377.

Buchner, „Hilfsbuch für Metalltechniker", Berlin 1916.

v. Möllendorff, Ztschr. des Vereins Dtsch. Ing. **1911,** 23.

Schwirkus, Dingl. Journ. **293,** 64. Dingl. Journ. **293,** 18.

Carpenter u. Edwards, Intern. Ztschr. f. Metallographie **1912,** 209.

Escard, Österreich. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **1910,** 201. Guillet, Compt. rend. **1912,** 1512 Revue de Métallurgie **1913,** 1130; Ferrum **1914,** 37.

Legierungen des Kupfers mit Metallen außer Zinn und Zink. Neben den Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zinklegierungen haben noch eine Reihe weiterer Kupferlegierungen Bedeutung für die Praxis, es sind dies die Legierungen mit

a) Aluminium (Aluminium-Bronzen),
b) Mangan (Mangan-Bronzen),
c) sonstigen Metallen.

1. Kupfer-Aluminiumlegierungen. Abb. 19 gibt das Erstarrungsdiagramm der Kupfer-Aluminiumlegierungen wieder, soweit es für technisch zur Verwendung kommende Legierungen von Bedeutung ist[1][2][3]. Danach bestehen die Legierungen bis zu einem Aluminiumgehalt von etwa 10% aus einer einheitlichen Art von Misch-

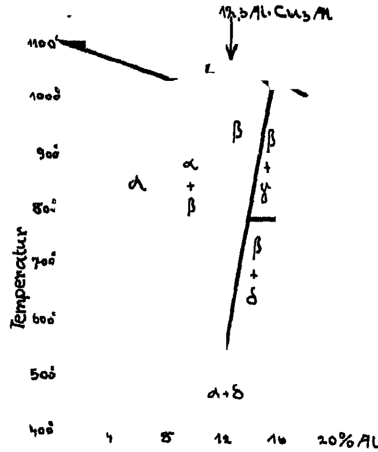


Abb 19.

kristallen, bei 10—16% Aluminium tritt neben dieser noch eine andere Kristallart auf. Oberhalb 500° gehen im Bereich dieser zwei Kristallarten besondere Umwandlungen vor. Technische Bedeutung haben nur Legierungen mit einem Aluminiumgehalt bis zu etwa 10%, da von diesem Gehalt ab die Festigkeit bei zunehmenden Aluminiumgehalt sinkt (s. u. S. 500). Der Schmp. der Kupfer-Aluminiumlegierungen innerhalb dieser Grenzen liegt nur wenig tiefer als der des Kupfers (für 10% Aluminium bei etwa 1050°).

Das spez. Gew. ist im Mittel 7,7, das leichte Aluminium setzt also das spez. Gew. merklich herab.

In mechanischer Hinsicht übt der Zusatz des Aluminiums auf das Kupfer eine sehr stark verfestigende und härtende Wirkung aus, stärker noch als die des Zinns (s. Bronze). Die Zunahme der Zerreißfestigkeit durch den Zusatz von Aluminium zum Kupfer ist aus der nachstehenden Tabelle 1 und dem Kurven-

Tabelle 1.

Aluminium in %	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %	Verhältnis Streck- zu Bruchgrenze
0,1	18,1	46,0	0,33
1,06	21,1	52,0	0,22
2,1	21,2	53,5	0,25
2,99	22,8	60,0	0,26
4,05	26,3	83,0	0,21
5,07	28,5	75,0	0,24
5,76	28,0	67,0	0,27
6,73	29,3	nicht bestimmt	0,26
7,35	33,5	71,0	0,31
8,12	39,2	58,0	0,31
8,67	44,2	48,0	0,35
9,38	47,8	36,2	0,32
9,90	49,9	21,7	0,36
10,78	46,5	9,0	0,48
11,73	40,0	5,0	0,55
13,02	31,1	1,0	1,0

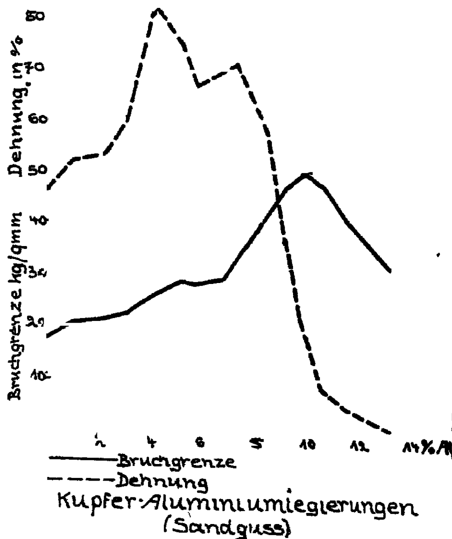


Abb. 20.

bild 20 zu ersehen (nach Carpenter und Edwards[4]), es handelt sich hierbei um Sandguß Reason fand entsprechende Werte. Danach wird das Maximum der Festigkeit bereits bei einem Aluminiumgehalt von etwa 10% erreicht, die Dehnung zeigt einen Höchstwert schon bei etwa 4% Aluminium (nach Reason bei 5%). Oberhalb 8% Aluminium fallt die Dehnung mit steigendem Aluminiumgehalt sehr schroff. Die Tabelle 1 gibt auch das Verhältnis der Streckgrenze zur Bruchgrenze an, danach nähert sich die Streckgrenze bei mehr als 10% Aluminium schnell der Bruchgrenze, um bei etwa 13% mit ihr zusammenzufallen, die Legierungen mit uber 10% Aluminium sind also sprode und für technische Zwecke nicht mehr verwendbar.

Die starke Verfestigung des Kupfers durch Aluminium ermoglicht also die Her-

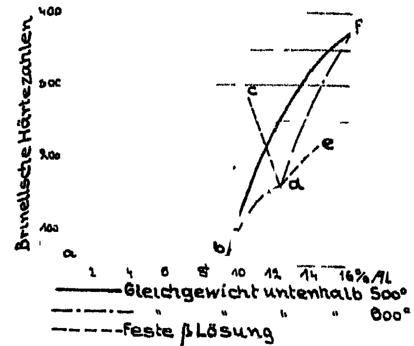


Abb. 21.

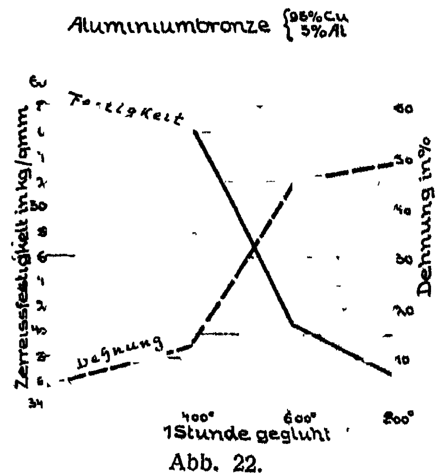


Abb. 22.

stellung sehr fester Legierungen, ähnlich den echten Bronzen; aus diesem Grund erscheint die Benennung „Aluminiumbronzen" berechtigt.

Den Verlauf der Härte nach Brinell gibt Tabelle 2 und Abb. 21 wieder, in

Tabelle 2.

Aluminium %	Kugeldruckhärte	Aluminium %	Kugeldruckhärte
0	50	11,0	180
2,5	54	11,2	205
6,1	61	12,6	280
8,7	67	13,4	308
9,7	76	14,5	344
10,0	120	15,5	362
10,5	130		

letzterem ist (gestrichelt) auch der Härteverlauf für abgeschrecktes Material (zwischen 500 und 600° sowie oberhalb 900°) eingetragen[6]) Wie daraus hervorgeht, erhöht schnelle Abkühlung (Kokillenguß statt Sandguß) die Härte der Kupfer-Aluminiumlegierungen mit etwa 10% Aluminium recht kräftig. Auch Streckgrenze und Festigkeit werden erhöht, unter Abfall der Dehnung[7])

Durch Kaltrecken laßt sich wie bei andern Legierungen die Festigkeit der Kupfer-Aluminiumlegierungen wesentlich erhöhen, die Dehnung fällt hierbei. Anschließendes Glühen vermindert die Festigkeit wieder unter Steigen der Dehnung. Die nachstehende Tabelle 3 zeigt den Einfluß verschiedener Behandlungsweisen auf die Festigkeitseigenschaften der Aluminiumbronzen (nach Guillet).

Tabelle 3.

Material	Behandlung	Zerreiß-festigkeit kg/qmm	Elastizitätsgrenze kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %	Kerbzähigkeit
97,7 Kupfer	geglüht	25	5	53	75	31
2,3 Aluminium	gezogen	32	31	29	59	14
95,0 Kupfer	geglüht	30	7	75	70	24
4,5 Aluminium	gezogen	41	37	32	57	13
94,4 Kupfer	geglüht	36	8	52	47	26
5,6 Aluminium	gezogen	51	47	21	31	7
90,9 Kupfer	geglüht	39,3	13,3	45	65	—
9,1 Aluminium	gezogen	53,3	40	39,5	52	—

Der Einfluß verschieden hohen Glühens auf kalt gereckte Aluminiumbronze mit 5% Aluminium geht aus folgender Tabelle 4 und dem Kurvenbild 22 (nach Weidig[8])) hervor. Ferner gibt Tabelle 5

Tabelle 4.
Aluminiumbronze, 94,75% Kupfer, 4,81% Aluminium, Spuren von Blei und Eisen.

Behandlung	Zerreiß-festigkeit kg/qmm	Dehnung %	Biegefähigkeit
Anlief. Zustand	58,00	4,2	16,5
bei 400° geglüht	56,30	13,0	19,0
bei 600° geglüht	41,87	45,0	20,0
bei 800° geglüht	37,41	48,75	18,0

Tabelle 5.

Kupfer %	Aluminium %	Bearbeitung	Streckgrenze kg/qmm	Zerreiß-festigkeit kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %
90	10	Kokillenguß	18,3	47,8	19	27
90	10	Kalt gewalzt	66,1	69,8	9,0	12,4
90	10	15 Min. auf 900° erhitzt und in Wasser abgeschreckt	55,1	84,5	2,3	3,9
95	5	Kokillenguß	7,9	29,5	68,0	58,2
95	5	Kalt gewalzt	27,4	42,8	64,0	75,1
95	5	abgeschreckt wie o.	10,1	35,9	78,6	73,3

einige Daten über die durch verschiedene Verarbeitung in 5 und 10%iger Aluminiumbronze erhaltenen Festigkeitseigenschaften.

Die Farbe der Aluminiumbronzen wird durch den Aluminiumgehalt sehr stark beeinflußt, sie ist

bei 2% Aluminium kupferrot,
„ 5% „ rötlich goldgelb,
„ 10% „ rein goldgelb.

Die Farbe ist zwar sehr schön, die Verwendung der Aluminiumbronzen zu Kunstgegenständen wird jedoch dadurch behindert, daß die Farbe unter Witterungseinflüssen sehr bald unschön wird, im Gegensatz zu den Zinnbronzen (s. d.).

Die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers wird wie bei allen Mischkristallbildungen so auch beim Aluminiumzusatz sehr schnell herabgemindert, bei 1% ist sie bereits auf weniger als die Hälfte von der des Kupfers gesunken, bei 3% ist sie nur noch etwa $^1/_5$.

Der Korrosionswiderstand (gegen Seewasser) ist nach Diegel[10]) recht gut, besser als der des Messings, etwa dem der echten Bronzen (Zinnbronzen) entsprechend. Nach anderen Feststellungen soll die Aluminiumbronze sich sogar besser verhalten, als die Zinnbronze gleichen Kupfergehalts.

Die Formgebung der Aluminiumbronzen durch Guß ist nicht vorteilhaft. Sie haben einen hohen Schwindungskoeffizienten (1,65%); hierdurch und durch die Neigung des Aluminiums zur Oxydation (Bildung von Einschlüssen von Aluminiumoxyd) ist die Herstellung von dichten Güssen erschwert. Nach Rix und Whitaker[11]) soll sich eine Legierung aus Kupfer mit 7 bis 10% Aluminium und 1—4% Eisen als Gußmaterial für Maschinenteile, Automobilteile u. a. gut bewährt haben. Innerhalb der bei der technischen Verwendung in Betracht kommenden Grenzen läßt sich die Aluminiumbronze kalt schmieden und zu dünnem Blech auswalzen. Die Ziehbarkeit ist bei 5% Aluminium recht gut, bei 10% neigt die Legierung zum Reißen.

Verwendung. Eine sehr große Verwendung in der Technik haben die Aluminiumbronzen kaum gefunden, da wegen der Schwierigkeiten beim Guß und auch wegen des unschönen Aussehens nach Einwirkung der Atmosphärilien die Zinnbronzen ihnen meist vorgezogen werden. Ihre Hauptverwendung finden sie im Maschinenbau an Stellen, wo Materialien hoher Härte verlangt werden, also zu Maschinenteilen, Lagern, ferner sind sie verwandt worden zu Schiffsbeschlägen, zu Waffenteilen und im Instrumentenbau (Wagebalken).

Vielfach ist mit Erfolg versucht worden, die Kupfer-Aluminiumlegierungen noch dadurch zu verbessern, daß Zusätze anderer Metalle, insbesondere von Nickel oder Mangan gegeben wurden. So stellten Rosenhain und Lautsberry[12]) fest, daß durch Zusatz von 1% Mangan zur 10%igen Aluminiumbronze die Festigkeit von rund 51 auf 57 kg/qmm erhöht wurde, wobei die Dehnung praktisch dieselbe blieb wie vorher. Ein Zusatz von Nickel erhöht Streckgrenze und Zerreißfestigkeit, jedoch fällt hierbei unter Umständen die Dehnung. Tabelle 6 (nach Read und Greaves[13])) gibt hierüber einige ziffernmäßige Angaben.

Tabelle 6.

Kupfer %	Aluminium %	Nickel %	Streckgrenze kg/qmm	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %
90	10	—	18,3	47,8	19,4	27,2
89,5	9,56	0,96	20,2	56,0	20,2	21,5
85,3	9,56	5,18	31,4	62,7	7,2	10,1
79,9	9,92	10,14	41,0	60,6	2,8	4,6
94,9	5,12	—	7,9	29,5	68,0	58,2
93,9	5,00	1,00	8,7	30,3	92,1	69,1
90,0	4,9	5,05	8,8	29,4	86,5	73,4
85,0	5,55	9,42	23,6	44,6	39,7	39,0

Der Widerstand gegen Korrosion scheint durch den Nickelzusatz günstig beeinflußt zu werden. Einige Legierungen mit noch weiteren Zusätzen sind in nachstehender Zusammenstellung aufgeführt, die die Aluminiumbronzen besonderer Zusammensetzung und Benennung tabellarisch aufführt.

Name	Kupfer %	Aluminium %	sonstige Zusätze	Bemerkungen
Herkulesbronze, Sonnenbronze	85—95	5—15	bis zu 1,5% Mangan	
Aluminiumeisenbronze .	85—95	7—10	1—4% (selten mehr) Eisen	für Gußzwecke, besonders in Amerika verwendet.
Nürnberger Gold . . .	90	7,5	2,5% Gold	für kunstgewerbliche Gegenstände
Kupfer-Aluminium-Mangan-Legierung . .	89	9,6	1,2% Mangan, Spuren Eisen	
Reichsbronze	85	7	7% Eisen, 0,5% Mangan	
Aluminium-Nickel-Bronze	78—89	7—10	bis 6% Nickel, bis 6% Eisen, bis 2% Mangan	
Cupror	94	6	—	

2. Kupfer-Manganlegierungen (Manganbronzen). Kupfer und Mangan bilden in allen Verhältnissen Mischkristalle miteinander[1]).

Als eigentliche Manganbronze, d. i. als durch Manganzusatz gehärtetes Kupfer haben im wesentlichen nur Legierungen mit etwa 5—6% Mangan in der Technik Bedeutung erlangt und — in England — solche mit 12% und darüber. Legierungen mit noch höheren Mangangehalten — z. T. noch mit anderen Metallen legiert — dienen als elektrisches Widerstandsmaterial.

Der Schmp. des Kupfers wird durch Manganzusatz herabgesetzt, bei 10% Mangan schmilzt die Legierung bei 960 bis 1000°.

Wie dies bei Mischkristallbildungen normal ist, erhöht der Manganzusatz die Zerreißfestigkeit; eine Manganbronze mit 5 bis 6% Mangan hat im geschmiedeten Zustand eine Festigkeit von etwa 36 kg/qmm bei 40% Dehnung, eine solche mit 12% Mangan eine Festigkeit von über 40 kg/qmm bei etwa 25% Dehnung.

Eine wesentliche Eigenschaft der Manganbronze ist, daß ihre Festigkeit noch bei Temperaturen unverändert bleibt, wo Reinkupfer bereits einen deutlichen Festigkeitsabfall zeigt: noch bei 300—350° sinkt die Festigkeit der Manganbronze nur ganz unwesentlich und auch die Dehnung bleibt erhalten, während im reinen Kupfer bei diesen Temperaturen die Festigkeit auf etwa die Hälfte sinkt[14]).

Die Manganbronzen sind gut schmiedbar.

Die Farbe der Manganbronzen geht bei hoheren Mangangehalten (10%) in Grau über.

Hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften sind wichtig die Legierungen aus Mangan und Kupfer mit Zusätzen von Nickel oder auch von Eisen, beispielsweise das Manganin. Eine derartige Legierung aus 82,1% Kupfer, 15,0% Mangan, 2,3% Nickel und 0,6% Eisen hat einen spez. Widerstand von etwa 43 Mikroohm und einen Temperaturkoeffizienten von ± 0,00001; sie findet Verwendung als Widerstandsmaterial für Meßinstrumente, Nebenschlußwiderstände u. dgl. in elektrischen Apparaten, ferner wegen ihrer geringen Thermokraft gegen Kupfer als Material für Thermoelemente.

Die einfachen Manganbronzen haben an sich noch den Vorteil, daß der Mangangehalt desoxydierend wirkt. Die Möglichkeit, Mangan an Stelle von Phosphor als Zusatz zu normaler Zinnbronze zu verwenden, hat aber kaum Anwendung gefunden. Auch die Manganbronze als solche hat nur geringe Verwendung in der Technik gefunden, da sie schlechter gießbar ist als Zinnbronze und im übrigen vor dieser wenig Vorteile hat. Lediglich ihre Unempfindlichkeit gegen höhere Temperaturen hat ihr eine Verwendung als Stehbolzenmaterial für Lokomotivkessel verschafft. In England finden die Manganbronzen höheren Mangangehaltes Verwendung im Schiffbau.

Nachstehend sind verschiedene Manganbronzen einzeln aufgeführt:

Name	Kupfer %	Mangan %	Sonstige Zusätze %	Bemerkungen
Manganbronze . . .	94—95	6—5		
Manganbronze hart . .	90 und weniger	10 und mehr		
Manganin	82	15	Nickel 2,3 Eisen: 0,6	für elektrische Widerstände
Resistinbronze . . .	84—86	12—13,5	Eisen: 2	für elektrische Widerstände
Mangan-Widerstands-Metall .	85	12	Eisen: 12	für elektrische Widerstände
Mangan-Hart-Messing . . .	85	11	Eisen: 2, Zink: 2	
Mangan-Kupfer für Kolbenstangen	85	11	Eisen: 3, Rest Blei und Zinn	
Mangansilber	75—80	20—15	Zink: 5	
Silberbronze	68	18	Zink: 13, Aluminium: 1	
Stahlbronze nach Pousard	60—80	30—10	Eisen: 10	
desgl. für Zapfenlager. . .	50	24	Eisen: 16, Zink: 10	
Mangan-Turbinenbronze .	94—95	6—5	Mangan kann teilweise durch Nickel ersetzt sein.	
Olpeametall . .	94—95	6—5	Mangan kann teilweise durch Nickel ersetzt sein.	
Spreemetall . .	94—95	6—5	Mangan kann teilweise durch Nickel ersetzt sein.	
Mangankupfer-Vorlegierung	70 und mehr	30 und weniger		

3. Legierungen des Kupfers mit anderen Metallen als den vorstehend besprochenen. Hier sind zu nennen:

Kupfer und Silizium Geringe Mengen von Silizium werden manchmal dem Kupfer zugesetzt (in Form von Kupro-Silizium, s. unten), zur Herstellung der sog. Siliziumbronze. Der Siliziumgehalt beträgt aber meist nur bis zu 0,1 %. Das Silizium steigert die Zerreißfestigkeit des Kupfers stark, jedoch fällt die elektrische Leitfähigkeit. Bei dem sehr geringen Gehalt an Silizium in der fertigen Siliziumbronze muß jedenfalls der günstige Einfluß des Zusatzes z. T. weniger auf die Wirkung des Siliziums als Legierungsbestandteil, als vielmehr auf seine desoxydierende Wirkung (ähnlich der des Phosphors) zurückgeführt werden (s. a. unter Kupfer-Zinn-Legierungen, Spezialbronzen).

Kupfer mit höheren Siliziumgehalten, Kupro-Silizium mit bis zu 30 und mehr % Silizium dient als Desoxydationsmittel bei der Herstellung von Bronze und anderen Kupferlegierungen.

Kupfer und Magnesium: Legierungen aus Kupfer und Magnesium werden als Desoxydationsmittel beim Guß von Kupfer und Kupferlegierungen verwandt. Sie sind spröde. Eine Legierung aus 90 % Kupfer und 10 % Magnesium hat den Schmp. 890° und eine gelbe Farbe; eine solche mit 80 % Kupfer und 20 % Magnesium den Schmp. 915° und ist hellgelb.

Kupfer und Blei: Ein Zusatz von Blei zum Kupfer soll diesem eine besondere Dehnbarkeit verleihen, jedoch ist die Herstellung von Kupfer-Bleilegierungen infolge der starken Neigung des Bleies zum Ausseigern äußerst schwierig. Mit dem Namen Mirametall wird eine Legierung aus Kupfer, Blei und Antimon (75 % Kupfer, 16 % Blei, 7 % Antimon, geringe Beimengungen von Zinn, Eisen und Zink) bezeichnet, die sich durch eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren auszeichnen soll.

Kupfer und Arsen: Mit Arsen wurde das Kupfer gelegentlich früher legiert, ehe die Neusilberlegierungen (s. d.) sich Eingang verschafft hatten. Arsen verleiht dem Kupfer bereits bei einem Gehalt von wenigen Prozenten eine weiße Farbe und macht es sehr hart und spröde. Wegen dieser letzteren Eigenschaft sowie wegen des leichten Anlaufens der Legierung an der Luft und endlich nicht zum wenigsten der großen Giftigkeit des Arsens wegen haben die Kupfer-Arsenlegierungen ihre praktische Bedeutung völlig verloren.

Kupfer und Nickel: Die färbende Kraft des Nickels ist in Legierungen mit Kupfer so stark, daß schon bei sehr geringen Gehalten an Nickel die Legierungen eine weiße Farbe zeigen. Da dies für alle technisch zur Verwendung kommenden Nickel-Kupferlegierungen zutrifft, denen also trotz eines höheren Kupfergehaltes das Nickel die ins Auge springenden Eigenschaften verleiht, sind sie unter Nickellegierungen besprochen (s. II.).

Literatur:

Kupfer-Aluminium.

1. Bornemann, „Die binären Metallegierungen" Halle 1912.
2. Barreé, Revue de la Métallurgie **1910**, 16; Metallurgie **1911**, 377.
3. Hanemann u. Merica, Internat. Ztschr. f. Metallographie **1913**, 209.
4. Carpenter u. Edwards, The national Physical Laboratory 1908, Volum III. Ledebur, „Die Legierungen in ihrer An-

wendung für gewerbliche Zwecke", Berlin 1913, S. 38.
5. Reason, Foundry 1912, Stahl u. Eisen 1913, 523.
6. Neill Greenwood, Institute of Metals 1918, Stahl u. Eisen 1918, 1016.
7. Portevin u. Arnou, Compt. Rend. 1912, 511; Chem Zentrbl. 1912 I, 1261.
8. Guillet, Revue de Métallurgie 1913, 769, Ferrum 1913, 117.
9. Weidig, Verh. d. Vereins z. Beford. des Gewerbefl. 1911, 455.
0. Diegel, Verh. d. Vereins z. Beford. d. Gewerbefl. 1903; Stahl u. Eisen 1904, 567.
1. Rix u. Whitaker, Institut of Metals 1918; Stahl u. Eisen 1918, 1016.
2. Rosenhain u. Lautsberry, The National physical Laboratory 1911, Vol. VII. Ledebur, „Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke", Berlin 1913, S. 42.
3. Read u. Greaves, Institute of Metals 1914, 169, Internat. Ztschr. f. Metallographie 1914 VI, 263.
Kupfer-Mangan.
4. Ledebur, „Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke", Berlin 1913.

Ia. Legierungen des Nickels.

Als Werkstoffe haben technische Bedeutung erlangt

a) Legierungen des Nickels mit Kupfer,

b) Legierungen des Nickels mit Kupfer und Zink (Neusilber und verwandte Legierungen),

c) Legierungen des Nickels mit einigen anderen Metallen, besonders Wolfram und Chrom.

Als weitere Zusätze zu den Legierungen nach b) und c) kommen noch in Betracht Mangan und Eisen.

a) *Legierungen des Nickels mit Kupfer.* Nickel und Kupfer bilden in allen Verhältnissen einheitliche Mischkristalle miteinander. Der Zusatz von Kupfer erniedrigt den Schmp. des Nickels, macht es also leichter gießbar.

Wegen der stark färbenden Kraft des Nickels sind die Kupfer-Nickellegierungen schon bei Gehalten von weit unter 50% Nickel weiß. Aus diesem Grunde werden auch Legierungen von Nickel und Kupfer, die einen höheren Gehalt an Kupfer, als an Nickel haben, also eigentlich zu den Kupferlegierungen zu rechnen wären, als Nickellegierungen bezeichnet. Es haben sogar in der Hauptsache nur solche Legierungen in der Praxis Bedeutung erlangt.

In mechanischer Beziehung übt das Legieren von Nickel mit Kupfer, wie immer bei Mischkristallbildungen, eine kräftig härtende und verfestigende Wirkung aus. Einige Daten von Walzmaterial sowohl im gezogenen wie im geglühten Zustande gibt die nachfolgende Tabelle[1]).

Legierung	Behandlung	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Elastizitätsgrenze kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %	Kerbzähigkeit
upfer 94,9, Nickel 5,1	geglüht	16,5	3,3	44	50	32
	gezogen	19,8	16,5	27	51,8	22
upfer 96,7, Nickel 9,3	geglüht	16,3	2,7	40	57	34
	gezogen	19,1	16,3	14	46,8	20
upfer 85,6, Nickel 14,4	geglüht	15,1	2,1	19	25	10
	gezogen	31,0	30,8	2	11,0	7
upfer 80,6, Nickel 19,4	geglüht	23,7	19,7	15	16,4	8
	gezogen	32,3	32,3	3	10,2	6

Danach sind die Legierungen mit 5 bis 10% Nickel recht zähe, bei höherem Nickelgehalt nimmt die Festigkeit stark zu, bei 20% Nickel zeigt sich der Beginn einer gewissen Sprödigkeit im nicht geglühten Zustande. In einem Material mit rund 42% Nickel und 58% Kupfer fand Weidig[8]):

	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %
gezogenen Zustand	65,85	12
geglühten Zustand	44,0	31

Ebenso wie die Festigkeit liegt naturgemäß auch die Härte der Kupfer-Nickellegierungen merklich höher, als die des reinen Nickels, so daß die Legierungen sich im Gebrauch z. B. als Münzen viel weniger abnutzen, als das reine Metall.

Über den Einfluß der mechanischen und Wärmebehandlung lassen die bereits mitgeteilte Tabelle und die Angaben von Weidig das Wesentliche erkennen.

Die Farbe der Kupfer-Nickellegierungen ist schon bei 10 % Nickel weißgrau und wird mit steigendem Nickelgehalt immer weißer, dem Nickel ähnlicher.

Bezüglich des elektrischen Verhaltens ist wichtig, daß die Kupfer-Nickellegierungen einen hohen spezifischen Widerstand besitzen, der sich bei Temperaturwechsel nur sehr wenig ändert. Hierauf beruht die Verwendung gewisser Kupfer-

Nickellegierungen als Widerstandsdrahtmaterial. Ferner zeigen die Legierungen eine geringe thermoelektrische Kraft gegen Kupfer, weshalb sie auch für Thermoelemente gebraucht werden. Näheres hierüber s. unten bei einzelnen Legierungen.

Der Korrosionswiderstand der Kupfer-Nickellegierungen ist recht gut. Sie finden deshalb Verwendung als Plattierungsmaterial für Flußeisenbleche und daraus hergestellte gezogene Hohlkörper.

Kupfer-Nickellegierungen lassen sich gut gießen, sie zeigen nicht die dem reinen Kupfer eigentümliche Gasentwicklung beim Erstarren. Sie sind ferner gut reckbar (schmiedbar, walzbar, ziehbar), sofern der Nickelgehalt nicht auf 50 % steigt. Legierungen aus etwa 80 % Kupfer und 20 % Nickel lassen sich heiß auf Flußeisen aufwalzen und ergeben so ein schön weißes, gegen Korrosionen sehr widerstandsfähiges „plattiertes Eisen".

Der Korrosionswiderstand soll noch besser werden, wenn dem Material noch Zinn und ev. Zink zugesetzt wird; diese Materialien bilden dann als seewasserbeständige Bronze einen gewissen Übergang zu den eigentlichen Bronzen oder Spezialbronzen (s. diese).

Verwendung haben die Kupfer-Nickellegierungen in der Technik nur für ganz bestimmte Einzelzwecke gefunden, die oben bei Besprechung der Eigenschaften bereits angedeutet wurden. Zunächst ist zu nennen die Verwendung zu Münzen. Die Verwendung des mit Kupfer legierten Nickels an Stelle des reinen Metalls (welches für diese Zwecke auch Verwendung findet) beruht darauf, daß das legierte Material sich besser gießen und verarbeiten läßt, einen größeren Widerstand gegen Abnutzung besitzt, und daß für einen bestimmten absoluten Wert die Stücke aus der Legierung größer gewählt werden können, als aus dem teuren reinen Metall. Über die Zusammensetzung der Münzlegierungen s. die Tabelle am Schluß dieses Abschnittes.

Einer besonderen Erwähnung bedarf noch das sog. Monelmetall, eine Legierung aus rund 67% Nickel, 27% Kupfer und Beimengungen von Eisen und Mangan (insgesamt 6 %). Diese Legierung wird in Amerika aus einem Nickel-Kupfermischerz unmittelbar erschmolzen. Sie zeichnet sich durch gute Gießbarkeit aus, ist leicht walz- und ziehbar zu Blech und Draht und hat einen hohen Korrosionswiderstand. Über die Festigkeitseigenschaften geben nachstehende Angaben einen Anhalt.

Monelmetall:	Elastizitätsgrenze kg/qmm	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %
gegossen	30	55—65	35—45	—
gewalzt und gezogen . . .	45	68—75	40—25	50

Die Legierung findet — besonders in Amerika — Verwendung zu Schiffspropellern, Feuerbuchsen, stark beanspruchten Maschinenteilen, Dachdeckungen[3]).

Nachstehend sind die Kupfer-Nickellegierungen besonderer Benennung und Zusammensetzung zusammengestellt.

Name	Nickel %	Kupfer %		Bemerkungen
Benediktnickel, Blankonickel, Plattierungsmetall	20	80		zum Plattieren von Flußeisenblech, für Geschoßnäpfchen u. dgl.
Münzenlegierung	25	75		deutsche, belgische, amerikanische Nickelmünzen
Seewasserbeständige Bronze	33	45	16% Zinn 6% Zink	
Konstantan	40	60		spez. Widerstand 50 Mikrohm, Temperaturkoeffizient 0,000025
Monelmetall	67—68	27—30	bis 6% Eisen und Mangan	
Minargent	40	57	2,5% Wolfram 0,5% Aluminium	sehr weiß, guter Widerstand gegen Korrosion, Überleitung zu Nickel-Wolframlegierungen s. unter c).

b) *Legierungen des Nickels mit Kupfer und Zink.* Neusilber ist eine Legierung aus Nickel, Kupfer und Zink, die noch unter einer ganzen Reihe anderer Benennungen in den Handel kommt, so als Argentan, Weißkupfer, Packfong (veralteter Name, aus dem Chinesischen stammend), Alpakka (österreichische Bezeichnung), Maillechort, Tiers argent (aus dem Französischen). Haben die aus Neusilber hergestellten Gegenstände einen Überzug aus echtem Silber, so tragen sie häufig wieder Sondernamen, so Alfénide oder Chinasilber.

Die Mengen, in denen im Neusilber die drei Metalle vorliegen, schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen, je nach dem Zweck, zu dem die Legierung dienen soll, ferner je nach dem Preise, zu dem die Gegenstände daraus verkauft werden sollen. Abgesehen von einzelnen, besonders zu besprechenden Ausnahmen können folgende Mengenverhältnisse als die normalen angesprochen werden:

Nickel: 15—30 %, meist 18—22 %
Kupfer: 50—65 %, meist 50—55 %
Zink: 15—40 %, meist 25—30 %.

Meist werden nur diese drei Metalle allein und zwar im möglichst reinen Zustande zur Herstellung des Neusilbers verwandt, jedoch kommen gelegentlich auch Legierungen mit noch weiteren Zusätzen vor. So findet sich manchmal ein Gehalt an Mangan oder an Eisen; der Zweck ist dabei, einen Teil des Nickels durch diese Metalle zu ersetzen. Ferner werden zur Erzielung besserer Gießbarkeit etwas Zinn, Blei, Aluminium oder auch Kadmium zugesetzt. Als Reste von Desoxydationsmitteln finden sich manchmal geringe Mengen von Mangan oder Spuren von Phosphor in der fertigen Legierung. Zusätze von etwas Silber, wie sie gelegentlich gemacht worden sind, müssen als zwecklos bezeichnet werden.

Nach den Feststellungen von Tafel[4]) liegen weitaus die meisten der vorkommenden Zusammensetzungen des Neusilbers in einem Gebiet des ternären Diagramms Nickel-Kupfer-Zink, in dem völlige gegenseitige Löslichkeit der drei Metalle im festen Zustande herrscht, also Mischkristalle vorliegen.

Der Schmelzpunkt (Schmelzintervall) der Neusilberlegierungen liegt naturgemäß verschieden hoch je nach der Zusammensetzung, z. B.

Nickel %	Kupfer %	Zink %	Schmelz-Intervall
33	47	20	1067—1174°
26	60	14	1041—1112°
22	53	25	990—1076°
14	54	32	917—1005°

Normalerweise hat man also mit einer Schmelztemperatur von rund 1100° zu rechnen.

Die Dichte der normalen Legierungen liegt meist zwischen 8,4 und 8,7.

Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient ist 0,00001836. Die spez. Wärme beträgt 0,0946. (Beides sind Werte für mittlere Zusammensetzungen.)

Der Elastizitätsmodul ist etwa 1 300 000.

Die Härte des Neusilbers ist etwas höher als die des Messings, wie man überhaupt Neusilber als ein Messing ansehen könnte, das durch hohen Nickelzusatz weiße Farbe und höhere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse erlangt hat. Je höher der Zinkgehalt und je geringer der Nickelgehalt der Legierung ist, desto geringer wird die Härte. Ebenso wie die Härte liegt auch

die Festigkeit des Neusilbers höher, als die des Messings. In gegossenem Zustande hat beispielsweise eine Legierung aus 22 % Nickel, 52 % Kupfer und 26 % Zink eine Zerreißfestigkeit von 20 kg/qmm. Kaltrecken (Walzen) steigert die Härte und Festigkeit recht kräftig; in hart gezogenen Drähten werden Festigkeiten von 75 kg/qmm und mehr erreicht. Durch ein an die Reckbehandlung anschließendes Glühen sinkt die Festigkeit wieder unter Steigen der Dehnung. Weidig stellte in einem gezogenen Neusilber mit rund 20 % Nickel, 60 % Kupfer und 20 % Zink folgende Werte fest[2]):

Behandlung	Zerreiß-festigkeit kg/qmm	Dehnung %
gezogen	63	5
bei 400° geglüht	60,5	11
bei 600° geglüht	44,5	34
bei 800° geglüht	39,3	36,5

Die Zähigkeit des Neusilbers wird umso besser, je höher der Kupfergehalt ist, ein zu hoher Kupferzusatz ist aber aus anderen Gründen schädlich (s. unter Farbe).

Die Farbe des Neusilbers normaler Zusammensetzung ist silberweiß, dieses schöne Aussehen ist mit ein Grund für die Beliebtheit des Materials für viele Zwecke, insbesondere für Hausgeräte (Löffel, Gabeln, Tafelgeschirre) sowie für kunstgewerbliche Gegenstände. Die Farbe ist um so silberähnlicher und also um so schöner, je höher der Nickelgehalt ist, allerdings wird mit steigendem Nickelgehalt das Metall auch teurer und schwieriger reckbar. Die Höhe des Zinkgehaltes ist auf die Farbe nicht von Einfluß, dagegen wird mit steigender Kupfermenge die Farbe mehr

gelblich und schließlich unschön bräunlich. Vielfach werden die Neusilbergegenstände noch mit einem Überzuge aus echtem Silber versehen, die rein weiße Farbe des Unterlagmetalls läßt diese Gegenstände dem massiven Silber dann völlig gleich sehen, selbst wenn der Silberüberzug durch den Gebrauch abgenutzt wird.

Die elektrische Leitfähigkeit der Neusilberlegierungen ist sehr gering, gerade wegen des hohen Widerstandes finden einige derartige Legierungen Verwendung als Material für Widerstandsdraht (s. unten unter den besonderen Legierungen). Hierbei ist noch von besonderer Bedeutung, daß der Temperaturkoeffizient dieser Legierungen sehr klein ist (vgl. auch Manganin und Nickelin). Auch die geringe Thermokraft gegen Kupfer wird gelegentlich zum Bau von Thermoelementen benutzt.

Gegen *chemische Einflüsse* sind die Neusilberlegierungen sehr widerstandsfähig und zwar um so mehr, je höher der Gehalt an Nickel ist. Neusilbergeräte, in denen der Nickelgehalt entsprechend hoch und der Zinkgehalt gering ist, behalten auch an feuchter Luft ihren Glanz, organische Säuren (in Speisen und Getränken) greifen, wenn sie nicht in zu starker Konzentration vorliegen, das Material ebenfalls nicht an, in höherer Konzentration wird Neusilber allerdings beispielsweise von Essigsäure angegriffen. Auch in dieser Beziehung wird das Metall dadurch noch häufig verbessert, daß man es versilbert. Gegen Schwefelwasserstoff ist Neusilber sehr widerstandsfähig, es wird davon weniger angegriffen, als Silber. Besonders beständig ist die Legierung auch gegen Laugen, Fette und Fettsäuren.

Bearbeitung. Neusilber wird im allgemeinen nicht für Formgußzwecke gebraucht. Die Gießbarkeit ist nur dann gut, wenn der Nickelgehalt gering, der Zinkgehalt hoch ist, diese Art der Zusammensetzung beeinträchtigt aber gerade die wertvollsten Eigenschaften der Legierung, ihre mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit. Bei normalem und höherem Nickelgehalt liegt der Schmp. sehr hoch, ferner neigt das Material zur Gasaufnahme, so daß die Abgüsse porig werden. Zusätze von Mangan, Kadmium, Blei und vor allem Magnesium wirken diesem Übelstand entgegen. Der Schwindungskoeffizient ist bei normaler Zusammensetzung 2 % (nach Wüst)[5]). Meist wird das Neusilber zu Platten vergossen, die dem Walzen (kalt) unterworfen werden. Da dickere Platten beim Guß dichter und gleichmäßiger ausfallen, als dünne, verfährt man beim Guß häufig so, daß man die Platten so dick gießt, daß sie vor dem Auswalzen durch parallele Sägenschnitte in mehrere dünne zerlegt werden können. Neusilber läßt sich gut verwalzen, wenn es auch nicht so geschmeidig ist wie Messing. Es verlangt daher auch ein öfteres Zwischenglühen als dieses. Die Walzbarkeit ist um so besser, je höher der Kupfergehalt und je geringer der Nickel- und Zinkgehalt ist. In Rotglut ist Neusilber schmiedbar.

Die *Neusilberbleche* sind gut weiter zu verarbeiten durch Ziehen, Prägen, Treiben usw. Auch diese Bearbeitbarkeit ist in der gleichen Weise abhängig von der besonderen Zusammensetzung wie die Walzbarkeit.

Zum *Löten* des Neusilbers werden Legierungen benutzt, die als Hartlote zu bezeichnen sind, von den eigentlichen Hartloten (s. unter Kupfer-Zinklegierungen) sich aber dadurch unterscheiden, daß sie wie das Neusilber selbst einen Gehalt an Nickel haben, sie werden als Neusilberlote bezeichnet und dienen auch zum Löten anderer Metalle, insbesondere von Eisen und Stahl. Zum Löten von Neusilber selbst werden sie meist in der Weise hergestellt, daß Abfälle der betreffenden zu lötenden Legierung mit einem Zinkzusatz verschmolzen werden, um den Schmp. unter den der zu lötenden Legierung zu bringen.

Die Oberfläche der Neusilberlegierungen ist sehr politurfähig, zum Polieren dienen die normalen Metallpoliermittel. Wie mehrfach erwähnt, werden Neusilbergegenstände besonders mit einem echten Silberüberzug versehen.

Verwendung. Die praktische Verwendung des Neusilbers beruht im wesentlichen auf seiner schönen dem Silber sehr ähnlichen Farbe und seiner chemischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit. Es dient daher vor allem zur Herstellung von Tafelgeschirr aller Art, eine Verwendung, die es in gewisser Weise zu einem Ersatz für das echte Silber stempelt. Besonders wichtig ist seine Benutzung zu Löffeln, Gabeln, Messergriffen, Obstmessern geworden, wobei die leichte Verarbeitbarkeit durch Walzen und Prägen eine Rolle spielt. Ferner werden viel kunstgewerbliche Artikel aus dem Material hergestellt, z. B. Stock- und Schirmgriffe, Tafelaufsätze, Rauchtischgarnituren, Beschläge u. dgl. Des weiteren findet man Neusilber als Werkstoff für chirurgische und optische Instrumente und für feine Gewichtssätze. Die größere Festigkeit und insbesondere Zähigkeit gegenüber dem gewöhnlichen Messinghartlot sowie seine weiße Farbe läßt das Neusilberlot verwenden zu Lötungen feinerer Stahl- und Eisengegenstände.

Die Verwendung für elektrische Zwecke

als Widerstandsmaterial und für Thermoelemente wurde bereits erwähnt.

Im Maschinenbau findet Neusilber Anwendung für Ventile, Armaturen, Pumpenteile, Dichtungsringe, Schieber insbesondere dann, wenn die betreffenden Teile Heißdampf ausgesetzt sind.

Als Nachahmungen des Neusilbers sind im gewissen Sinne anzusehen die geringerwertigen Sorten, d. h die weniger Nickel enthaltenden. Während sich ein zu hoher Kupfergehalt bereits in der Farbtonung verrät, zeigt sich eine zu weitgehende Erhohung des Zinkgehaltes, wie sie oft wegen der Billigkeit dieses Metalles beliebt wird, erst beim Gebrauch durch die geringere Widerstandsfahigkeit besonders gegen chemische Einflüsse. Für Geschirre und Hausgeräte wird in neuerer Zeit statt Neusilber in steigendem Maße Aluminium verwandt.

Das Neusilber selbst dient als Nachahmung und auch als Falschung fur das echte Silber, insbesondere auch in der Weise, daß es noch einen Silberuberzug erhält.

Handelsformen sind außer den fertigen Gegenständen Bleche, Stangen und Drahte.

Herstellungsorte in Deutschland sind in erster Linie Aue im Erzgebirge und die Metallwerke des Sauerlandes, sowie einige weitere Metallwerke. Sehr viele Neusilber-Gegenstände werden auch in Österreich und in Frankreich gefertigt und von dort unter den verschiedensten Namen eingefuhrt.

Im folgenden sind eine Reihe besonders benannter oder durch besondere Eigenschaften ausgezeichneter Neusilberlegierungen zusammengestellt:

Nickel %	Kupfer %	Zink %		Bemerkungen
34	46	20		Legierung nach Hiorns, sehr weiß und glänzend, aber schwer verarbeitbar und teuer.
26	59	15		bläulich-weiß, sehr feine Sorte.
20	60	20		normale Zusammensetzungen fur Tafelgeräte, besonders auch als Wiener Neusilber bezeichnet.
22	56	22		
25	50	25		
21	55	24		Farbe wie echtes Silber 750/1000, fur Loffel, Gabeln u. dgl.
24	55	21		desgl. besonders gut walzbar.
20	57	20	3% Blei	für zu lotende Teile
17—19	67—65	13	bis zu 3% Eisen	besonders als Maillechort bezeichnet
18	68	13	1% Eisen	Sterlinmetall
15—25	48—58	20—28	bis zu 3% Blei	für Gußzwecke
14	56	23	3% Blei, 4%Zinn	Arguzoid, für Eßgeräte, gut reckbar
13	65	20	2% Silber	Perusilber
10	60	30		geringerwertiges Neusilber, gelblich
32	46	20	geringe Mengen Zinn u. Wismut	gegen Seewasser sehr beständige Legierung, auch benutzt fur Klaviersaiten
25	60	15		fur stark auf Reibung beanspruchte Teile im Maschinenbau
15	50	34	geringe Mengen Aluminium und Eisen	Victormetall, gut gießbar, für Marinezwecke benutzt
20	60—75	20—5		für Maschinenteile aus Neusilber, widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung
31	56	13		Nickelin, für elektrische Widerstände
22	56	22	geringe Mengen Wolfram	Platinoid, desgl.
12	38	50		schwerer flüssiges } Argentanlot
8	35	57		leichter flüssiges } Argentanlot

Da das Mangan eine ähnliche färbende Kraft in Legierungen mit Kupfer hat wie Nickel und der Zusatz von Mangan zu Neusilberschmelzen ein besseres Gießen ermöglicht, so hat man gelegentlich einen Teil oder sogar den ganzen Gehalt der Legierung an Nickel durch Mangan ersetzt, auf diese Weise entstanden die Mangan-Neusilbersorten, deren Zusammensetzung schwankt zwischen folgenden Grenzen:

Kupfer: 57—63 %
Zink: 23—30 %,
Mangan: 5—19 %,
Nickel: bis 4 %,
Eisen: bis 1 %.

Diese Legierungen sind gelegentlich ebenso wie die eigentlichen Neusilber verwandt worden, ohne jedoch eine größere Bedeutung erlangt zu haben, mit Ausnahme des auch hier zu erwähnenden Manganins (s. d.).

Endlich sind hier noch einige Legierungen zu nennen, die auch zu den Neusilbern gerechnet werden, trotzdem sie in der Art ihrer Zusammensetzung ganz vom normalen Neusilber abweichen und eigentlich bereits als besondere weitere Legierungen des Nickels zu bezeichnen sind:

Argyroid ist eine Legierung aus 25% Nickel, 70% Kupfer und 5% Wolfram, die sich verarbeiten läßt wie Neusilber und wie dieses zur Herstellung von Tischgeräten dient. Die Legierung kann angesehen werden als ein Vorläufer der neueren unter c) besprochenen besonders säurebeständigen Nickel-Wolframlegierungen.

Für Maschinenteile, insbesondere Lager sind Legierungen vorgeschlagen worden, in denen das Zink durch Zinn ersetzt ist, z. B. 25% Nickel, 50% Kupfer, 25% Zinn. Derartige Legierungen sind härter als die normalen Neusilber, aber auch infolge des Zinngehaltes teurer. Eine wesentliche Bedeutung haben sie nicht erlangt.

c) *Legierungen des Nickels mit anderen Metallen als Kupfer und Zink.* Von den Legierungen des Nickels mit Kupfer lassen sich in gewisser Weise noch ableiten eine Reihe von Legierungen, die von Rübel auf den Markt gebracht wurden und als „Rübelbronzen" bezeichnet werden. Es sind ziemlich kompliziert zusammengesetzte Materialien, meist aus Nickel, Kupfer, Eisen und Aluminium bestehend; nach Rübel soll ein besonderer Effekt dadurch erzielt werden, daß die Einzelmetalle in Verhältnissen gemischt sind, die ihren einfachen oder vielfachen Atomgewichtszahlen entsprechen. Daß hierdurch ein besonders gutes Material erzielt wird, ist eine irrige Anschauung. Immerhin zeichnen sich einzelne Rübelbronzen durch sehr gute Festigkeitseigenschaften aus, sie sind durch Patente geschützt. Beispiele für Rübelbronzen sind:

	Nickel %	Eisen %	Kupfer %	Aluminium %
1.	18	35	39	8
2.	31	29	33	7

Die erstgenannte Legierung hat im gezogenen Zustand eine Zerreißfestigkeit von 83 kg/qmm bei allerdings nur 3% Dehnung. Die Rübelbronzen zeigen wie die meisten Nickellegierungen eine gute Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und sind schmied- und walzbar.

Legierungen des Nickels mit Wolfram zeichnen sich durch einen sehr hohen Widerstand gegen Säuren aus, so ist eine Legierung aus 80% Nickel und 20% Wolfram besonders widerstandsfähig gegen Schwefelsäure. Diese einfachen Wolfram-Nickellegierungen sind aber sehr schwer bearbeitbar und außerdem recht teuer. Es ist daher wichtig, daß nach Versuchen von Irman[6]) eine sehr gute Beständigkeit gegen Schwefelsäure (auch heiße) auch Legierungen mit geringerem Wolframgehalt eigen ist, die dafür aber einen Kupferzusatz erhalten haben. So wurden Legierungen der folgenden Zusammensetzungen als besonders widerstandsfähig befunden:

	Wolfram %	Kupfer %	Nickel %
1	2	20	78
2	5	43	52
3	10	10	80

Diese Legierungen haben außerdem gute Festigkeitseigenschaften (Zerreißfestigkeit bis 47 kg/qmm, Dehnung bis 17%) und lassen sich gut kalt walzen, also zu Blechen u. dgl. verarbeiten. Zwischenglühungen müssen bei etwa 1000° erfolgen. Als insgesamt beste Legierung läßt sich nach Irman die unter 2. ansprechen. Ein geringer Eisenzusatz, der deshalb von Bedeutung ist, weil seine Zulässigkeit die Verwendung von Ferro-Wolfram bei der Herstellung gestattet, wirkt sowohl auf die Säurebeständigkeit wie auf die Festigkeitseigenschaften günstig ein, auch die Walzbarkeit wird noch verbessert. Die Bedeutung der Legierungen dürfte darin liegen, daß sie u. U. in der chemischen Industrie als Ersatz für Platin in Betracht kommen.

Auch die *Legierungen des Nickels mit Chrom* zeichnen sich durch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, insbesondere auch gegen Salpetersäure aus. Derartige von Borchers vorgeschlagene und ihm patentierte Legierungen enthalten 25 und mehr Prozent Chrom. Ihr Nachteil, nicht walzbar zu sein, läßt sich beheben, wenn 1,5—2,5% Silber zugesetzt werden. In diesen Legierungen ist Nickel teilweise oder ganz durch Kobalt, Silber durch Kupfer ersetzbar, sie leiten dann also über zu den Kobaltlegierungen.

Nichrome ist eine Legierung aus 60% Nickel, 14% Chrom und 26% Eisen, die ohne wesentliche Formänderungen Hitzegrade

bis zu 800° verträgt und daher als Material für Glühkästen, Pyrometerhüllen und Tiegel in Betracht kommt.

Ilium ist eine Legierung aus
60,65 % Nickel
21,07 % Chrom
6,42 % Kupfer
4,67 % Molybdän
2,13 % Wolfram
1,09 % Aluminium
1,04 % Silizium
0,98 % Mangan
0,76 % Eisen
Rest Kohlenstoff,

die von Parr[7]) als äußerst säurebeständig bezeichnet wird. Der Schmp. ist 1300°, die Zerreißfestigkeit 35 kg/qmm.

Eine Legierung aus 50 % Nickel und 50 % Aluminium wird ebenfalls als sehr säurebeständig bezeichnet.

Rosein ist eine zu Juwelierarbeiten benutzte Legierung von der Zusammensetzung:
40 % Nickel
30 % Aluminium
20 % Zinn
10 % Gold.

Literatur:

Allgemeine Angaben und Zusammenfassungen über Nickellegierungen, insbesondere Neusilber, finden sich:
Ledebur, Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke, IV. Aufl. von Bauer, Berlin 1913.
Krupp, Die Legierungen, Wien und Leipzig.
Kloß, Gießereizeitung 1911, 1979; 1912, 271.
1. Guillet, Compt. rend. 1910, 1127; Metallurgie 1911, 379.
2. Weidig, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1911, 455.
3. Gaines, Chem. Engineering 1912, 32. — Thompson, Stahl und Eisen 1911, 390
4. Tafel, Metallurgie 1908, 343.
5. Wüst, Metallurgie 1909, 1769.
6. Irman, Metall und Erz 1917, 21.
7. Parr, The metal industry 1915, 457

IIb. Legierungen des Kobalts: Wie in neuerer Zeit festgestellt ist, besitzen Legierungen des Kobalts mit Chrom — ähnlich wie die des Nickels — mit oder ohne Zusatz anderer Metalle einen besonders hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse sowie auch gegen hohe Temperaturen. Nach dem DRP. 256123 von Borchers zeichnet sich besonders aus eine Legierung aus 50 und mehr Prozent Kobalt mit bis 1 % Silber und Nickel als Rest, dabei soll die Legierung auch sehr gut bearbeitbar sein. Eine Legierung aus 67 bis 80 % Kobalt und 33 bis 20 % Chrom wird für Maschinenteile empfohlen, die bei hoher Temperatur hohen Beanspruchungen ausgesetzt sind.

In Amerika ist eine Legierung ausgearbeitet worden, die als Stellit bezeichnet wird und aus Nickel, Kobalt und Chrom besteht. Sie soll unter fast allen atmosphärischen Einflüssen unverändert bleiben und insbesondere von organischen Säuren überhaupt nicht angegriffen werden. Noch wichtiger aber ist der Umstand, daß das Material in der Form von Schneidwerkzeugen für die Stahlbearbeitung (durch Drehen usw.) dem Schnell-Drehstahl stark überlegen sein soll. Auch eine Kobalt-Eisenlegierung mit ähnlichen Eigenschaften soll hergestellt worden sein.

Literatur:

Eng. Mining Journal 1915, 711

III. Legierungen des Aluminiums.

Da das Reinaluminium wegen seiner großen Weichheit nur wenig technische Verwendung finden konnte — außer für solche Zwecke, wo gerade diese Weichheit von Wert war — so sind eine ganze Reihe der verschiedensten Aluminiumlegierungen vorgeschlagen und auf den Markt gebracht worden. Die größte praktische Bedeutung haben erlangt die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Zink und mit Magnesium, sowie mit zweien oder auch mehreren dieser Metalle gleichzeitig. Ferner sind noch als Zusatzmetalle zu nennen Zinn, Nickel, Mangan und Eisen. Eine sehr vollständige Untersuchung der binären Aluminiumlegierungen ist von Schirmeister veröffentlicht worden, er macht Angaben über Verhalten beim Guß, Walzbarkeit, Härte und Korrosionswiderstand.[1])

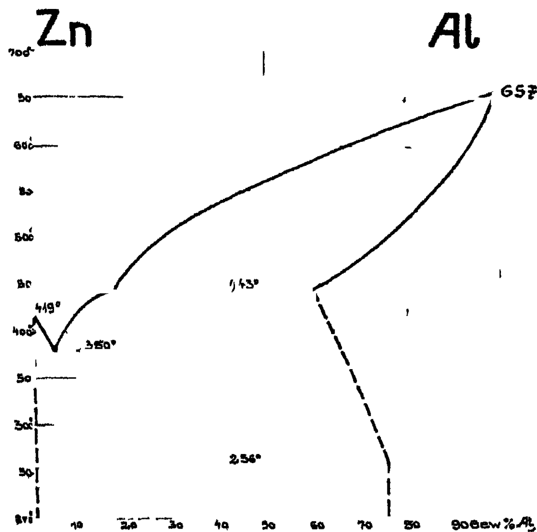


Abb. 23.

1. Die Legierungen des Aluminiums mit Zink sind von Bauer und Vogel neuerdings eingehend untersucht worden. Das von ihnen aufgestellte Erstarrungsdiagramm gibt Abb. 23 wieder[2]). Danach bestehen die Legierungen bis zu einem Zinkgehalt von 25% aus einheitlichen Mischkristallen. Es kommen praktisch meist nur Legierungen mit geringerem Gehalt an Zink in Betracht.

Die Schmelzintervalle ergeben sich aus dem Erstarrungsdiagramm, Abb. 23, von besonders wichtigen seien genannt

bei 10% Zink: 640—580°,
bei 20% Zink: 625—515°.

Der Schmp. des Aluminiums (völlige

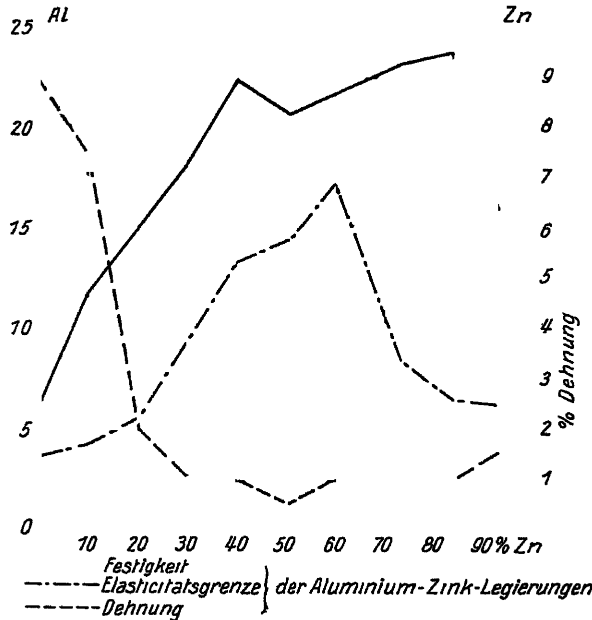


Abb. 24.

Verflussigung) wird also durch Zinkzusatz innerhalb der praktisch vorkommenden Grenzen nur wenig erniedrigt.

Das spezifische Gewicht des Aluminiums wird naturgemaß durch den Zinkzusatz erhoht, wenn der Charakter des Aluminiums als Leichtmetall beibehalten bleiben soll, verbietet sich daher ein allzu hoher Zinkzusatz; einige spez. Gew. sind nachstehend angegeben[3]):

Aluminium %	Zink %	spez Gew.
90	10	2,86
80	20	3,03
70	30	3,24

Schwindung und *Lunkerung* der Zink-Aluminiumlegierungen sind verhältnismaßig stark.

In mechanischer Hinsicht übt der Zusatz von Zink zum Aluminium (wie immer bei Mischkristallbildungen) eine härtende Wirkung aus, jedoch bleiben die Zink-Aluminiumlegierungen dabei noch verhältnismäßig gut dehnbar

Der Verlauf der *Zerreißfestigkeit* in den Zink-Aluminiumlegierungen ist wiederholt von verschiedenen Forschern ermittelt worden. Das Diagramm Abb. 24 gibt den Verlauf von Zerreißfestigkeit, Elastizitätsgrenze und Dehnung der Zink-Aluminiumlegierungen wieder, und zwar gelten die Angaben für gegossenes Material (nach Portevin)[4]). Danach steigen Festigkeit und Elastizitätsgrenze mit steigendem Zinkgehalt ziemlich gleichmäßig an, um bei 40 bzw 60% Zink ein Maximum zu erreichen. Die Dehnung fällt bis 10% Zink langsam, dann recht schnell bis 20%, wo sie bereits einen Wert von nur 2% erreicht hat Even und Turner[5]) fanden fur Guß, der bei 300° geglüht war, ziemlich ähnliche Ergebnisse, nur stellten sie ein Maximum der Festigkeit erst bei etwa 50% Zink fest.

Der Verlauf der Harte und zwar sowohl nach Brinell wie nach Shore ist aus dem Kurvenbild Abb. 25 zu ersehen (nach Fest-

stellungen von Portevin)[4]) Danach steigt die Härte ziemlich schnell bis zu einem Gehalt von 20% Zink — von 18 auf 82 —, um dann bis zu einem Gehalte von 50% Zink nur noch wenig zu schwanken. Ein hoherer Zusatz als 20% Zink zum Aluminium hat also hinsichtlich der Härtung wenig Zweck

Die Kerbzahigkeit wird durch den Zusatz von Zink vermindert und zwar ist der Abfall oberhalb 10% sehr schroff, vgl Abb. 26, nach Portevin[4]).

Eine besondere Wärmebehandlung des Gusses ist bei den Legierungen mit bis zu 30% Zink von geringerem Einfluß, bei hoheren Zinkgehalten bewirkt schnelle

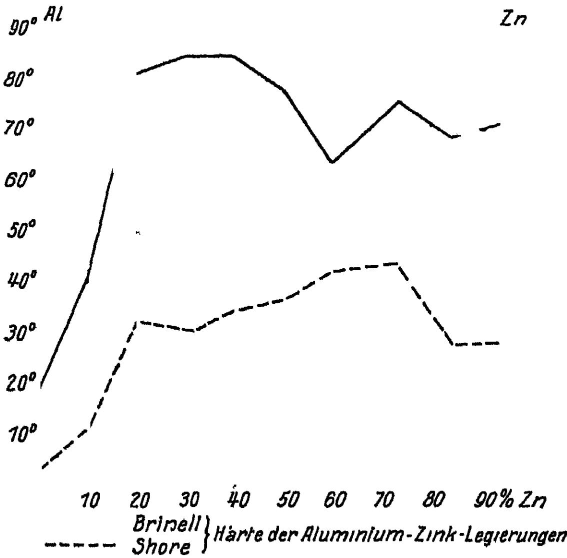


Abb. 25.



Abb. 26.

Abkühlung eine höhere Festigkeit, langsamere Abkühlung sowie Ausglühen setzt die Festigkeit herab, steigert aber die Dehnung.

Wichtig ist die Änderung der Zink-Aluminiumlegierungen durch Reckbehandlung, an die sich ev. eine Glühbehandlung anschließt. Durch eine derartige Behandlung wird die Festigkeit gesteigert unter gleichzeitiger Erzielung einer guten Dehnung, nähere Angaben s. weiter unten bei den besonders besprochenen Einzellegierungen.

Die chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums — vorausgesetzt daß von einem sehr reinen Aluminium ausgegangen wird

— leidet unter dem Zinkzusatz etwas, besonders stark wird dieser Einfluß, wenn, wie dies in der Praxis oft geschieht, der Legierung gleichzeitig etwas Kupfer zugesetzt wird, wie Untersuchungen des Verfassers ergaben[9]). Im übrigen gelten hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit im wesentlichen die für Aluminiummetall gemachten Ausführungen (s. d.), jedoch greift destilliertes Wasser die Legierungen stärker an, während sich in Leitungswasser die Aufbeulungen und Aufblätterungen nicht einstellen. Von manchen Seiten wird angegeben, daß Zink-Aluminium-Legierungen bei längeren Lagern sich besonders schlecht erhalten.

Die *Formgebung* der Zink-Aluminiumlegierungen kann geschehen durch Guß, durch Walzen (warm oder kalt) sowie durch Pressen nach dem Dickschen Preßverfahren. Für den Guß stellen die Zink-Aluminiumlegierungen ein recht gutes Material dar, meist werden noch andere Metalle zugesetzt (s. unter Einzellegierungen). Die Walzbarkeit ist recht gut bei Zinkgehalten bis zu 15%, bei höheren nimmt sie schnell ab[1]), nach einem Patent von Basse und Selve soll aber ein geringer Zusatz von Eisen das Walzen auch bei Gehalten bis zu 30% Zink ermöglichen.

Die Bearbeitbarkeit der Zink-Aluminiumlegierungen mit schneidenden Werkzeugen ist um so besser, je höher der Zinkgehalt ist, bei Gehalten unter etwa 15% neigen die Legierungen zum Schmieren. Ein geringer Zusatz von Zinn oder Magnesium verbessert in dieser Hinsicht das Material beträchtlich, Näheres s. unter Einzellegierungen.

Verwendung finden die Zink-Aluminiumlegierungen in der Technik als Gußstücke (Gehäuse für Motore, Lager, Teile für den Apparate- und Instrumentenbau), ferner als Bleche oder Stangen für den Luftschiff- und Flugzeugbau, hier wird aber mit besserem Erfolg das Duralumin verwandt (s. weiter unten). Der Zinkgehalt der technisch zur Verwendung kommenden Legierungen liegt meist zwischen 10 und 15%.

Gegenüber den Kupfer-Aluminiumlegierungen haben die Legierungen auf der Grundlage Zink-Aluminium den Vorteil der leichteren Herstellung beim Schmelzen, da der Schmp. des Zinks unter dem des Aluminiums liegt, während der hohe Schmp. des Kupfers eine schwierigere Verarbeitung verursacht.

2. Die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer. Zusätze von Kupfer allein ohne andere Metalle zum Aluminium werden nur selten gemacht und gehen im allgemeinen für Walzmaterial nicht über 4% hinaus, bei Gußmaterial finden sich gelegentlich auch höhere Gehalte. Bis zu einem Gehalt

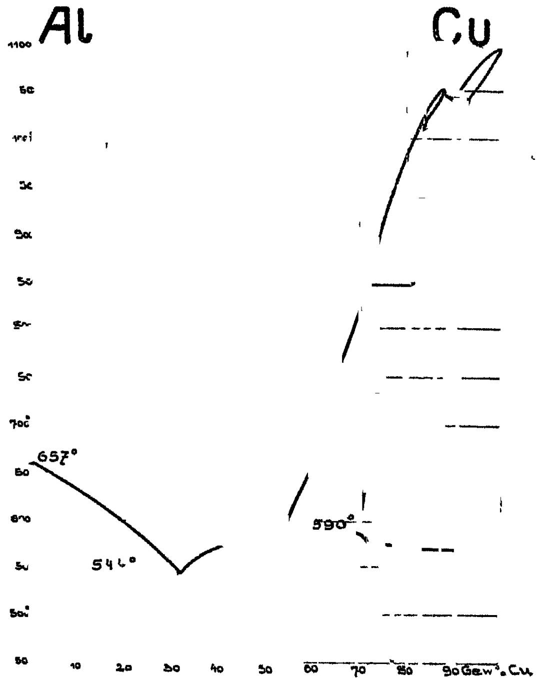


Abb. 27.

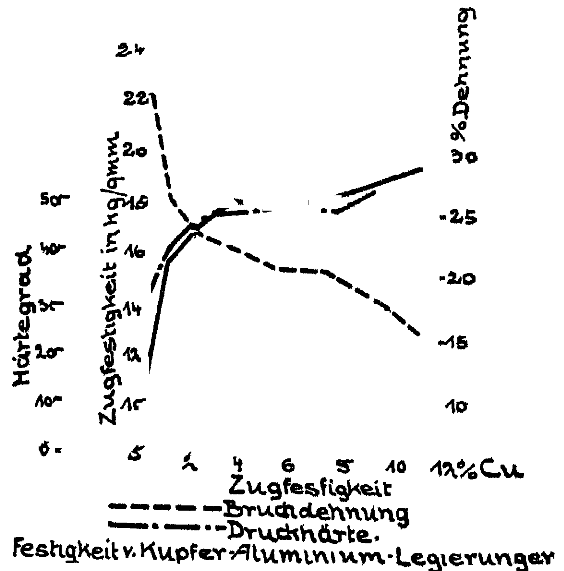


Abb. 28.

von 4% Kupfer bildet Aluminium mit diesem Mischkristalle, darüber hinaus besteht das Gefüge aus Mischkristallen und

Kristallen der chemischen Verbindung $CuAl_2$ und zwar liegt bei 32,5% Kupfer das Eutektikum: Mischkristalle — Verbindung $CuAl_2$, so daß also bei geringeren Gehalten Mischkristalle im Eutektikum das Gefüge ausmachen. Wie aus dem diese Verhältnisse erläuternden Schmelzdiagramm Abb 27 hervorgeht, setzt also der Zusatz von Kupfer trotz des viel höheren Schmp. dieses Metalles den Schmp. des Aluminiums herab.

Die härtende und verfestigende Wirkung des Kupferzusatzes auf das Aluminium ist verhältnismäßig kräftig bei Zusätzen bis zu etwa 3% Kupfer, bei weiter wachsendem Kupfergehalt bleibt die Festigkeit ziemlich konstant[1]) (vgl. Abb. 28).

Warm walzbar sind die Legierungen bis zu einem Gehalt von etwa 10% Kupfer.

Reine Kupfer-Aluminiumlegierungen haben nur gelegentlich Verwendung gefunden als Gußmaterial für den Automobilbau, für Luftschiffe und Flugzeuge. Meist werden ihnen aber Legierungen mit noch anderen Zusätzen außer Kupfer vorgezogen.

Eine besondere Bedeutung haben die unter dem Namen „Duralumin" zusammengefaßten Aluminiumlegierungen erhalten, bei denen in den meisten Sorten Kupfer der Menge nach als Zusatz an erster Stelle steht. Ihre charakteristische Eigenart erhalten diese Legierungen jedoch durch ihren Magnesiumgehalt (s. weiter unten bei Duralumin).

Legierung des Aluminiums mit Magnesium. Aluminium und Magnesium bilden miteinander eine chemische Verbindung Al_2Mg_3, die sehr spröde ist. Die prozentuale Zusammensetzung dieser Verbindung ist 43% Aluminium und 57% Magnesium, sie bildet mit dem Rein-Aluminium ein Eutektikum bei einem Gehalt von gesamt 62% Aluminium. Oberhalb dieser Grenze bestehen also die Aluminium-Magnesiumlegierungen aus Aluminiumkristallen in einem Eutektikum von Aluminium und der Verb. Al_2Mg_3 (vgl. Diagramm Abb. 29).

Der Zusatz von Magnesium zum Aluminium macht dies fester und härter, aber zugleich — wenn der Zusatz höher wird — auch spröder. Gegossene Magnesium-Aluminiumlegierung mit etwa 10% Magnesium hat eine Zerreißfestigkeit von 25—30 kg/qmm. Bis zu einem Höchstgehalt von etwa 8% Magnesium sind die Legierungen noch geschmeidig genug, um sich durch Kaltwalzen mit zwischen den einzelnen Stichen liegenden Glühungen (auf 400—500°) verarbeiten zu lassen, am besten ist für diese Verarbeitung ein Gehalt von 3 bis höchstens 5% geeignet. Warm walzbar sind die Magnesium-Aluminiumlegierungen nur bis zu einem Gehalt von 7% Magnesium. Für Gußstücke kann

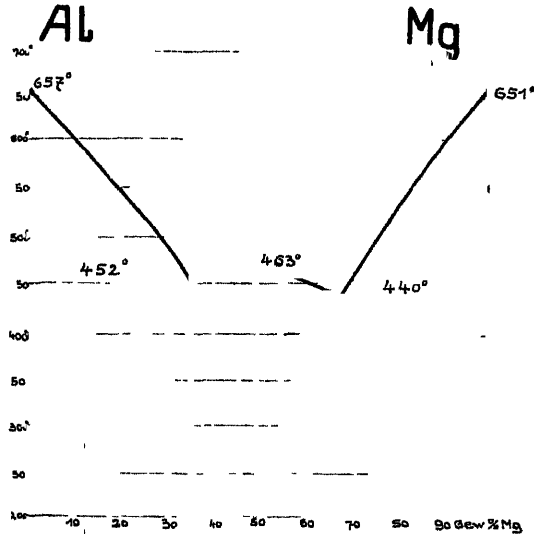


Abb. 29.

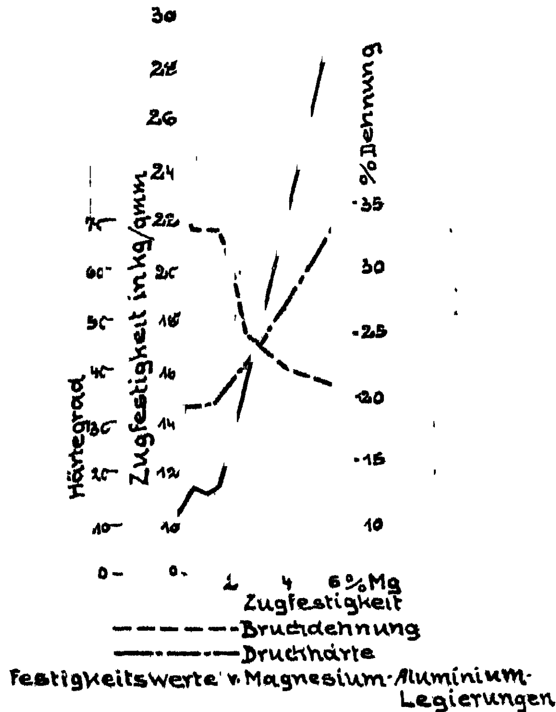


Abb. 30.

man mit dem Magnesiumgehalt höher gehen, jedoch wird das Material bei 20 bis

25 % Magnesium so spröde, daß eine Benutzung in der Technik sich verbietet. Den Verlauf der Festigkeit (im gewalzten Material, nach Schirmeister) gibt Abb. 30 wieder

Besonders wichtig ist der günstige Einfluß, den der Zusatz von Magnesium auf die *Bearbeitbarkeit* des Aluminiums mit schneidenden Werkzeugen, also beim Drehen, Bohren u dgl. ausübt In Legierungen des Aluminiums mit Zink und Magnesium macht sich dieser günstige Einfluß bereits bei sehr geringen Gehalten an Magnesium (unterhalb 1 %) bemerkbar

Der Korrosionswiderstand des Aluminiums wird durch Magnesiumzusatz vermindert, besonders bei einem Gehalt von etwa 6 % Magnesium wird das Material von Seewasser stark angegriffen[1]).

In der Technik sind die Magnesium-Aluminiumlegierungen unter dem Namen Magnalium bekannt geworden, eine große Bedeutung haben sie anscheinend aber nicht erringen können Für Walzgut ist bei wenig Magnesium die Festigkeitssteigerung zu gering, bei höheren Zusatzmengen stellt sich der geringe Korrosionswiderstand ein

Magnaliumlegierungen sind Legierungen aus Aluminium und Magnesium (nach dem Vorschlag von Mach)[10]) Eine umfassende Untersuchung über diese Legierungen veröffentlichte Diegel[11]). Danach sind die Magnaliumarten nur bis zu einem Gehalt von etwa 10% Magnesium technisch zu verwenden, bei höheren Gehalten wird das Material zu spröde. Für Gußmaterial wurden folgende Festigkeitswerte ermittelt

Magnesium %	Streckgrenze kg/qmm	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %
2	5,3	14,1	3,0	4,5
4	5,5—6,4	16,6—24,3	2,5—7,3	5—8
6	4,5	10,4	1,7	3
10	11,3	24,5	2	4,5

In Gußstücken größerer Abmessungen werden höhere Festigkeitswerte gefunden.

Für gewalztes Material teilt Diegel folgende Werte mit.

Form	Magnesium %	Streckgrenze kg/qmm	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %
Draht 4,5 mm	3	23,6	32,9	6,0	38
Stange 20 mm	4	14,4	20,4	5,3	37
Blech 6 mm stark	6	7,9	25,5	13,3	22

Das Material ist angeblich mit gewöhnlichem Zinnlot lötbar.

Seine Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende Einflüsse ist gerade bei Gehalten, wie sie für die technische Verwendung wichtig sind, nicht sehr gut, insbesondere stellte Diegel fest, daß Seewasser die Legierung sehr stark angreift.

4. Legierungen des Aluminiums mit anderen Metallen. Eine besondere Bedeutung hat außer den bereits besprochenen Zusatzmetallen noch das Zinn erhalten, es gibt den Aluminiumlegierungen in Mengen von einigen Prozent (bis etwa 6) zugesetzt eine besonders gute Bearbeitungsfähigkeit mit schneidenden Werkzeugen. Im übrigen — also hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften — wirkt es aber nicht verbessernd auf das Aluminium ein. Bei Gehalten über 5 % neigt es zum Ausseigern.

Nickel wird dem Aluminium für Formgußzwecke zugefügt. Es soll eine dichte, feste Legierung ergeben. Die Lunkerneigung wird mit steigendem Nickelzusatz immer geringer und verschwindet ganz bei 10 % Nickel. Die Festigkeit nimmt mit steigendem Nickelzusatz bis zu 3 % zu. Die Zähigkeit und vor allem der Widerstand gegen Korrosion durch Seewasser soll durch Nickel sehr günstig beeinflußt werden[6]). Gleich gute Eigenschaften sind aber auch durch billigere Zusatzmetalle zu erzielen, außerdem erschwert der hohe Schmp. des Nickels die Herstellung der Nickel-Aluminiumlegierungen. Leichter soll die Her-

stellung von Kupfer-Nickel-Aluminiumlegierungen sein (unter Benutzung einer Vorlegierung), jedoch werden auf diesem Wege keine besonders hervorragenden Eigenschaften der Legierungen erzielt.

Kobalt wirkt ähnlich wie Nickel, ebenso Chrom

Eisen vermindert die Lunkerung, ist aber sonst nicht von irgendwelchem Vorteil, es wird bei Formguß gelegentlich in kleinen Mengen zugesetzt.

Ein Zusatz von Cer soll nach einem Patent von Borchers und Barth bereits in geringen Mengen (bis zu 0,5%) dem Aluminium eine besonders hohe Festigkeit und einen guten Widerstand gegen Korrosion verleihen, mit 0,5% Cer wird im Guß eine Festigkeit von 17 kg/qmm erzielt.

Molybdan (in Gesellschaft mit Kupfer) und

Zirkon (in Gesellschaft mit Nickel) sollen ähnlich wirken wie Cer.

Ein Zusatz von 2—3% Titan soll besonders widerstandsfähig gegen Abnutzung machen.

Zusätze von Wolfram sind gelegentlich empfohlen worden, jedoch dürfte die Wirkung dieses Metalles ungünstig sein, insbesondere neigt das Wolfram zum seigern und macht das Aluminium weniger witterungsbeständig.

Blei seigert bereits bei einem Gehalt von 4% aus, einen Einfluß auf die Festigkeit hat es nicht. Verfasser stellte gelegentlich fest, daß in Kupfer-Aluminiumlegierungen die Bearbeitbarkeit durch Zusatz von etwa 1% Blei verbessert wird

Wismut wirkt nachteilig auf den Korrossionswiderstand und die Walzbarkeit des Aluminiums.

Nachstehend sind die Aluminiumlegierungen besprochen, die in der Literatur näher beschrieben sind.

Als die wichtigste Aluminiumlegierung ist unbedingt das Duralumin zu bezeichnen (Fabrikationsrecht für Deutschland: Durener Metallwerke in Duren, Rheinland)[8]). Das Wesentliche im Duralumin ist sein Gehalt an Magnesium, der meist 0,5—0,8% beträgt, daneben enthalten die Duraluminlegierungen meist noch Kupfer in einer Menge von 2—5% und bis zu 0,8% Mangan. Das Material gewinnt seine wertvollen Eigenschaften erst durch eine besondere weiter unten naher gekennzeichnete Reck- und Wärmebehandlung, es wird daher als Gußmaterial nicht verwandt.

Duralumin läßt sich gut kalt walzen und ziehen Von besonderem Interesse und technischer Bedeutung ist die Tatsache, daß das Duralumin nach der Kaltreckung einem Vergutungsprozeß unterworfen werden kann, ähnlich der Hartung und Vergutung des Stahles. Diese Erscheinung ist eine Folgeerscheinung des Zusatzes von Magnesium Erhitzt man gewalztes Duralumin auf 400—500° — die Temperatur richtet sich nach der Zusammensetzung und dem zu erreichenden Zweck — und kuhlt im Anschluß daran schnell oder langsam ab, so tritt eine Erhohung der Festigkeit ein und zwar — im Gegensatz zu den Vorgangen beim Härten von Stahl — unter gleichzeitiger Erhohung der Dehnung So laßt sich beispielsweise in einem Duralumin, das im geglühten Zustande 26 kg/qmm Festigkeit und 17% Dehnung aufweist, durch eine derartige Vergütung eine Festigkeit von 41 kg/qmm bei einer Dehnung von 23% erreichen. Die Brinell-Härte steigt dabei von 70 auf 110.

Zu bemerken ist hierbei noch, daß der Einfluß des Vergutungsprozesses nicht unmittelbar nach dessen Vornahme auftritt, sondern erst nach einer gewissen Lagerzeit, der Hochstwert wird nach etwa 2 Tagen erreicht.

Duralumin wird in einer ganzen Reihe verschiedener Sorten in den Handel gebracht, nachstehend sind einige davon unter Angabe der Festigkeitseigenschaften für den veredelten Zustand aufgeführt:

Bezeichnung der Legierung	Streckgrenze kg/qmm	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %	Kontraktion %	Kugeldruckhärte
H	19,0	36,0	25,0	34	98
681A	24,7	41,8	21,1	29,5	113
681B	28,1	43,5	17,6	21,7	121
681C	28,6	45,2	17,6	22,0	124
681D	25,9	45,9	17,5	21,0	125

Die Zusammensetzungen dieser Legierungen sind in der Literatur nicht angegeben, jedoch sind nachstehend einige Angaben über Festigkeitseigenschaften von Duraluminproben zusammengestellt, deren Zusammensetzungen gleichzeitig ermittelt wurden (Feststellungen des Verfassers). Die Untersuchungen wurden ausgeführt an Rundstangenmaterial.

Kupfer	Magnesium	Mangan	Eisen	Silizium	Aluminium	Behandlung	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %	Kerbzähigkeit cmkg/qmm
—	1,14	—	0,70	0,60	Rest	geglüht	12,6	18	4,0
						veredelt	21,0	25	4,2
3,03	0,72	—	0,75	0,57	Rest	geglüht	23,3	8	1,8
						veredelt	35,2	28	1,4
4,28	0,89	0,57	0,77	0,49	Rest	geglüht	27,0	6	1,1
						veredelt	41,2	20	1,7

(Kupfer bis Silizium: Chemische Zusammensetzung)

Über die Ziehfähigkeit von verschiedenen Sorten Duralumin — geprüft mit dem Erichsen-Apparat, Bleche von 1 mm Stärke — gibt nachstehende Tabelle Auskunft.

Kupfer	Magnesium	Mangan	Eisen	Silizium	Aluminium	Behandlung	Ziehtiefe nach Erichsen mm
0,15	1,07	—	0,95	0,57	Rest	geglüht	9,8
						veredelt	9,3
4,10	0,60	0,78	1,10	0,56	Rest	geglüht	7,4
						veredelt	7,0
3,10	0,47	—	0,60	0,50	Rest	geglüht	8,8
						veredelt	8,5

(Kupfer bis Aluminium: Chemische Zusammensetzung)

In welcher Weise die Eigenschaften des Duralumins durch Kaltwalzen sich ändern, geht aus der nachstehenden Tabelle hervor. Sie gibt die Festigkeitseigenschaften an, die erhalten wurden bei verschiedenstarkem Kaltherunterwalzen eines geglühten Bleches von 7 mm Stärke auf immer geringere Stärke, ohne Zwischenglühungen.

Chem. Zusammensetzung	Behandlung	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %
Kupfer: 3,64%	geglüht	43,0	12,8
Magnesium 0,67 %	kalt gewalzt von 7,1 auf 6,5	45,4	13,8
Mangan: 0,53 %	„ „ „ 7,1 „ 5,2	50,0	6,8
Eisen: 0,45 %	„ „ „ 7,1 „ 4,3	51,2	6,1
Silizium: 0,55 %	„ „ „ 7,1 „ 3,5	50,7	6,1
Aluminium. Rest	„ „ „ 7,1 „ 2,3	52,0	5,0

Außer dem so gekennzeichneten Vorzug des Duralumins, durch eine geeignete Legierungsart und Reck- und Wärmebehandlung für die verschiedensten Ansprüche geeignete Festigkeitseigenschaften zu erlangen, hat das Material auch einen besonders guten Widerstand gegen korrodierende Einflüsse. Es ist recht widerstandsfähig nicht nur gegen Luftfeuchtigkeit und Wasser, sondern auch gegen Mineralsäuren und Seewasser. Insbesondere zeigt Duralumin (im Gegensatz zu Zink-Aluminiumlegierungen) die Eigenschaft, daß nach langewährenden Witterungseinflüssen seine Festigkeitseigenschaften sich nur sehr wenig verschlechtern[9]).

Bei Temperaturen oberhalb 150° wird Duralumin brüchig, es eignet sich also nicht für Konstruktionen, die höheren Temperaturen unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung ausgesetzt sind.

Verwendung. Verwandt wird Duralumin, das als Blech, Stangen (auch profilierte), Draht, Rohre und Formstücke in den Handel kommt, insbesondere für alle Konstruktionsteile, für die eine leichte Metalllegierung in Betracht kommt, also insbesondere für den Flugzeug- und Luftschiffbau.

Aluminium mit einem Zusatz von Zink in verschiedener Höhe, meist noch mit Zusätzen anderer Metalle, wird sowohl zu Gußzwecken wie auch im gewalzten bzw. gepreßten Zustand gelegentlich in der Technik verwandt. Über die Eigenschaften der Zink-Aluminiumlegierungen s. diese. Eine technisch zur Verwendung gekommene Legierung wird von E. H. Schulz folgendermaßen charakterisiert[9]): Das Material enthielt rund 7 % Zink, 0,8 % Kupfer, 0,43 % Magnesium und 0,25 % Mangan. Die Festigkeitseigenschaften waren:

	Streckgrenze kg/qmm	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %
ur gewalzt	29,7	35,3	9,4
ewalzt u. geglüht	25,0	38,3	15,9

Wenngleich das Material demnach in seinen Festigkeitswerten dem Duralumin ziemlich nahekam, so war es diesem doch hinsichtlich des Widerstandes gegen korrodierende Einflüsse stark unterlegen. Auch die Kerbzähigkeit war geringer, als die des Duralumins.

Eine Reihe verschiedener Aluminiumlegierungen findet ferner als Gußmaterial Verwendung im Bau von Motoren (Kurbelgehäuse, Steuergehäuse, Kühler, Handräder), weiter im Apparatebau (für optische Instrumente) und im Maschinenbau zu Armaturen. Als solche Legierungen sind zu nennen

Aluminium %	Kupfer %	Zink %	Eisen %	Zinn %	Bemerkungen
96	1	—	—	3	sehr gut bearbeitbar. Zerreißfestigkeit 18 kg/qmm
93	4	2	1	—	Zerreißfestigkeit 14—15 kg/qmm Dehnung 3—6 %
85	0,5	14,5	—	—	
93,5	5,5	—	1	—	
92	2	—	—	6	gut bearbeitbare Legierungen, für Geschoßzünder verwandt
etwa 90	—	8—12	—	bis 0,5 % Magnesium	

Für den Automobilbau empfiehlt Souther die Legierungen von Aluminium mit 8 % Kupfer oder mit 3 % Kupfer und 15 % Zink oder mit 35 % Zink[12]).

Als weitere teilweise besonders benannte Legierungen, deren Eigenschaften nach dem vorstehend Ausgeführten ohne weiteres klar sind, sind noch zu nennen:

Name	Aluminium %	Zink %	Zinn %	Magnesium %	Kupfer %	Bemerkungen
luminiumleg. nach Bourbonnes .	49	—	51	—	—	
luminiumleg. nach Durand	67	33	—	—	—	
luminiumleg. nach Manhardt . . .	83	—	10	—	6	
luminiumleg. nach	92	4,5	—	3,5	—	
Murmann . . .	72	14,5	—	13,5	—	
ers Argent . .	67	—	—	—	—	33 Silber
malium	88—93	4—3	—	7—4	—	

Ferner soll eine Legierung aus: 80—90 % Aluminium 5—10 % Kobalt und 5—10 % Silber nach französischen Angaben besonders gut verarbeitbar sein.

Als Aluminiumlagermetalle kommen zur Verwendung Legierungen mit Zusätzen von Zink, Kupfer, Magnesium und Zinn. Sie kommen wohl nur für schwach belastete Lager (bis 25 kg/qmm Druck) in Betracht. Zu nennen sind folgende Legierungen:

Aluminium %	Kupfer %	Zink %	Magnesium %	Zinn %	Bemerkungen
88	—	12	—	—	
94	—	6	—	—	
91,5	8	—	0,5	—	
89,5	3	—	0,5	7	sehr hart
88,5	—	4,5	7	—	
96	3	—	—	1	nach Fletcher
92	7,5	—	—	0,5	für schwerere Belastungen
87	8	—	—	5	nach Emperger.

Literatur:

1. Schirmeister, Stahl und Eisen **1915,** 649.
2. Bauer und Vogel, Mitt. Mat. Prüf. **1915,** 146. Intern. Zeitschr. f. Metallographie **8,** 152 (1916).
3. Shepherd, J. of phys. Chemistry **1905,** 504. Metallurgie **1906,** 86.
4. Portevin, Revue de Métallurgie **1911,** 721. Metallurgie **1912,** 243.
5. Even und Turner, Revue de Métallurgie **1911,** 728 Metallurgie **1912,** 233.
Bancroft, Revue de Métallurgie **1911,** 735 Metallurgie **1912,** 235.
6. Read und Greaves, Institute of Metals 1915. — Foundry **1915,** 193 — Stahl und Eisen **1915,** 882.
7. Grimshaw, Metal Industry **1913,** 9. — Stahl und Eisen **1913,** 1984.
8. Wilm, Metallurgie **1911,** 225
Cohn, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes **1910,** 641. — Stahl und Eisen **1911,** 157. — Elektrotechn Z. **1911,** 422. — Elektrotechnik und Maschinenbau **1913,** 430, **1912,** 809.
9. E. H Schulz, Metall und Erz, **1917,** 125
10 Miethe, Verhandl. d Vereins z. Beförderung des Gewerbefleißes **1900,** 93
11. Diegel, Verhandl d Vereins z. Beförderung d Gewerbefleißes **1901,** 277
12 Souther, Metallurgie **1911,** 719.

IV. Legierungen des Magnesiums.

Außer Aluminium kommt als Grundmetall für Leichtmetallegierungen nur noch das Magnesium in Betracht (vgl. Beryllium), fast alle Versuche aber, eine für konstruktive Zwecke brauchbare Magnesiumlegierung herzustellen, blieben erfolglos. Die Legierungen waren meist zu wenig witterungsbeständig um auch nur den geringsten Ansprüchen zu genügen. Einzig das von der Firma Griesheim-Elektron während des Krieges auf den Markt gebrachte „Elektron-Metall" stellt eine Magnesiumlegierung dar, die sich als praktisch verwertbar erwiesen hat. Die Besprechung von Magnesiumlegierungen kann sich daher auf dieses Material beschränken.

Elektron ist ein nach besonderen Verfahren (s. unter Magnesium) gereinigtes Magnesium, das je nach den gewünschten Eigenschaften mit anderen Metallen — im wesentlichen wohl Zink oder Aluminium — in Mengen von einigen Prozent legiert ist. Das spez. Gew. der Legierung ist etwa 1,8, der Schmp. liegt etwa bei 620°. Im geschmolzenen Zustande sowie in Form sehr feiner Späne ist Elektron leicht entzündlich.

Die Festigkeitseigenschaften sind verschieden je nach der Art der Legierung und der Verarbeitung des Materials. Für Gußstücke kann mit einer Bruchgrenze von 14—16 kg/qmm bei 3—4% Dehnung gerechnet werden, im gepreßten Zustande wird Elektron in Festigkeiten zwischen 25 und 35 kg/qmm geliefert, die entsprechenden Dehnungen sind 18—10%. Die Kerbzähigkeit des gepreßten Materials ist gering, weniger als 1 cmkg/qmm.

Elektron ist — wie alle Magnesiumlegierungen — gegen korrodierende Einflüsse der meisten Art weniger widerstandsfähig, als Aluminiumlegierungen. An der Luft überzieht es sich bei längerem Liegen mit einer grauen dünnen Oxydschicht, um dann unverändert zu bleiben. Bei der Einwirkung von Wasser bildet sich ebenfalls eine Oxydhaut, bei einigen Sorten von Elektron treten aber außerdem noch mehr oder weniger starke Anfressungen auf. In Seewasser wird Elektron völlig zerfressen. Säuren, auch organische, greifen das Elektron an (im Gegensatz zum Aluminium) es ist daher für Kochgeschirre u dgl nicht zu verwenden; gegen Laugen dagegen ist es beständig.

Die Formgebung kann geschehen durch Guß und zwar hat sich Kokillenguß bewährt, ferner wird Elektron auf der Strangpresse zu Rund-, Polygon- und Profilstangen verpreßt, aus Abschnitten der Stangen lassen sich Formkörper pressen. Das Material soll auch walzbar sein. Gepreßte Stangen lassen sich zu Drähten ziehen bis herunter zu 1,5 mm Stärke. Die Bearbeitbarkeit mit schneidenden Werkzeugen ist recht gut, das Metall neigt nicht zum Schmieren und gibt glatte blanke Flächen, dabei sind hohe Schnitt-Geschwindigkeiten möglich.

Elektronmetall wurde im Kriege bei der anfänglichen Knappheit an Aluminium als Ersatz für dies Metall bzw. dessen Legierungen für Artilleriezünder eingeführt.

V. Legierungen des Bleis und des Zinns.

Die Legierungen des Bleis und des Zinns sind wegen einer ganzen Reihe zwischen ihnen bestehender Beziehungen zweckmäßig zusammen zu behandeln. Wichtig sind zunächst die Legierungen zwischen Blei und Zinn selbst, dann die Legierungen des Bleis mit verschiedenen anderen Metallen zum Zwecke der Härtung dieses weichen Metalles bzw. zum Zwecke der Herabsetzung des Schmelzpunktes und ebenso die Legierungen von Zinn mit einer Reihe von Metallen entweder zum gleichen Zwecke wie bei Blei oder zur Herstellung von Werkstoffen besonderer Eigenart für bestimmte Zwecke. Allgemein ist noch vorauszuschicken, daß in sehr vielen Fällen gerade bei den Legierungen dieser

beiden Metalle man es nicht mit solchen aus nur zwei Komponenten, also binären, zu tun hat, sondern solchen mit mehreren Zusätzen. Im folgenden sind zunächst unter A die einzelnen Legierungen ihrer allgemeinen Art nach besprochen, dann die in der Praxis zur Verwendung kommenden in Gruppen unter B zu behandelt

A. Allgemeine Art der Legierungen.

1. Legierungen von Blei und Zinn. Blei und Zinn sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar, im festen Zustande kann Blei bis zu 3% Zinn, Zinn eine noch geringere Menge Blei in Lösung halten, die beiden Metalle bilden miteinander ein Eutektikum aus 63% Zinn und 37% Blei, das bei 181°, also bei sehr niedriger Temperatur schmilzt, vgl. das Erstarrungsdiagramm Abb. 31[3]).

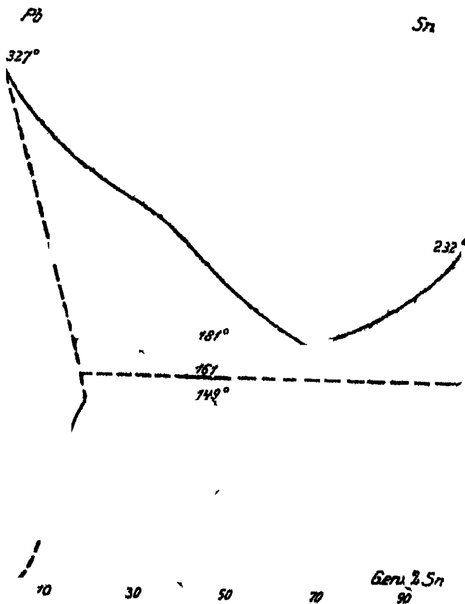


Abb. 31.

er Aufbau der Blei-Zinnlegierungen zeigt also bei Bleigehalten bis zu 37% Zinnkristalle im Eutektikum, bei 37% Blei nur Eutektikum, darüber hinaus Bleikristalle im Eutektikum.

ie Dichte der Blei-Zinnlegierungen läßt sich infolge der praktisch fast vollkommenen Unmischbarkeit im festen Zustande ziemlich genau nach der Mischungsregel errechnen.

Nächst der Herabsetzung der Schmelzpunkte ist der wesentlichste Einfluß des Zusatzes von Zinn zum Blei bzw. von Blei zum Zinn die härtende Wirkung. Wie aus dem Diagramm Abb. 32 hervorgeht, erhöht ein Zusatz von 5% Zinn zum Blei dessen Härte auf etwa das Doppelte, bei weiterem Zusatz steigt dann die Härte langsamer (nach Ludwik[4])). Andererseits steigt die Härte des reinen Zinns beim Zusatz von Blei in einer Menge von 8% ebenfalls auf das Doppelte (vgl. Abb. 33, nach Ludwik[4])). Die höchste Härte der Zinn-Bleilegierungen liegt nach Steenquist[5]) bei einer Zusammensetzung von 50% Zinn

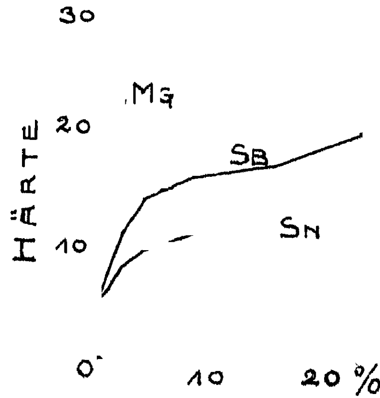


Abb 32.

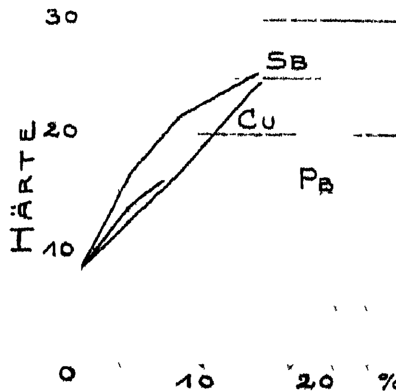


Abb. 33.

und 50% Blei. Wie aus den oben genannten Abbildungen hervorgeht, ist die Härtung des Bleis durch Zinn und die des Zinns durch Blei geringer, als die durch die anderen in den Diagrammen mit aufgenommenen Metalle, die auch als Zusätze in Betracht kommen; die Blei-Zinn-Legierungen sind daher weniger spröde, aber auch mechanisch weniger widerstandsfähig, als andere technische Blei- und Zinnlegierungen.

Farbe, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und sonstige Eigenschaften der Blei-Zinn-Legierungen entsprechen je nach dem Mengenverhältnis der beiden Metalle deren Eigenschaften im einzelnen.

Bei der *Verarbeitung* durch Gießen neigen die Blei-Zinnlegierungen zum Seigern, sind aber im übrigen wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes sehr leicht gießbar. Der Schwindungskoeffizient ist nach Wüst[6]):

für eine Legierung aus 82% Blei und 18% Zinn 0,56%
„ „ „ „ 30% „ „ 70% „ 0,44%
„ „ „ „ 19% „ „ 81% „ 0,50%

Die Blei-Zinnlegierungen lassen sich durch Walzen verarbeiten, insbesondere werden sie auch zu Folien ausgewalzt (s. unter B 5)

Technische Verwendung finden die Blei-Zinnlegierungen mit überwiegendem Zinngehalt in erster Linie als Weichlote, ferner in der Zinngießerei, wo das wohlfeilere Blei als das gegebene Mittel zur Härtung und zur Verbilligung der zu gießenden Gegenstände dient. Zu bemerken ist noch, daß die Giftigkeit des Bleis naturgemäß auch in der Legierung mit Zinn (und auch mit anderen Metallen) erhalten bleibt, so daß für Gegenstände, die mit Nahrungs- oder Genußmitteln in Berührung kommen, der Bleigehalt der Legierungen eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf. In Deutschland liegt laut gesetzlicher Verordnung diese Grenze bei 10% Blei.

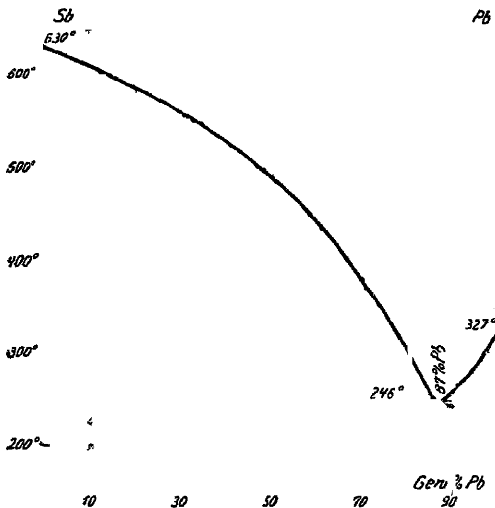


Abb 34.

2. Legierungen des Bleis mit Antimon. Antimon und Blei sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnisse ineinander löslich, im festen Zustande zeigen sie gegenseitige völlige Unlöslichkeit, vgl. das Diagramm Abb. 34[8]). Das Eutektikum liegt bei 87% Blei und 13% Antimon und schmilzt bei 246°. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Bleis durch den Zusatz von Antimon ist also bedeutend geringer, als die durch den Zusatz von Zinn.

Die Steigerung der Härte des Bleis durch den Zusatz von Antimon ist zunächst — bis zu einer Menge von 8% — recht kräftig, um dann schwächer zu werden bis zu einem Gehalt von etwa 15% Antimon, von da ab nimmt die

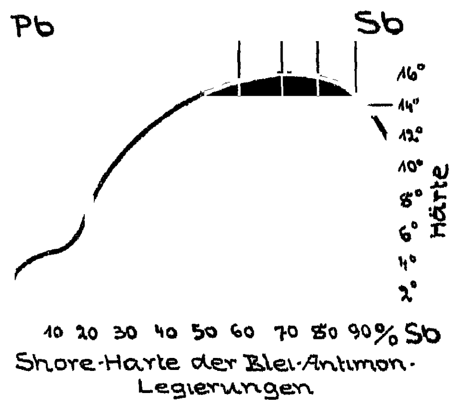


Abb. 35

Härte wieder viel stärker zu, um bei rund 70% Antimon ihr Maximum zu erreichen, vgl. Abb. 32 u. 35 (nach Even und Turner[7])) Bei den Antimongehalten oberhalb des Eutektikums stellt sich aber neben der hohen Härte infolge des Auftretens der freien Antimonkristalle in der Legierung auch eine immer größer werdende Sprödigkeit ein, man geht daher mit dem Antimonzusatz im allgemeinen nicht über 25% hinaus.

Die Farbe der Antimon-Bleilegierungen entspricht bei den technisch in Betracht kommenden Gehalten der des reinen Bleis.

Der Widerstand gegen Korrosionen wird durch den Antimonzusatz innerhalb geringer Grenzen verbessert, wenn es sich um Einwirkungen in der Kälte handelt; beim Angriff korrodierender Mittel in der Wärme, ferner bei höheren Antimongehalten ist das mit Antimon legierte Blei weniger widerstandsfähig als das reine Metall.

Die *Formgebung* der Antimon-Bleilegierungen durch Gießen ist infolge des niedrigen Schmelzpunktes eine recht leichte. Wegen der sehr verschiedenen Dichte der beiden Metalle neigen die Antimon-Bleilegierungen stark zum Seigern. Heyn fand in einem Blöckchen von einem durchschnittlichen Antimongehalt von 20% in den oberen Schichten annähernd 40%, in der unteren Hauptmasse dagegen nur 13% (den eutektischen Gehalt) an Antimon[1]). Durch rasche Abkühlung, insbesondere durch den Guß in eiserne Formen, läßt sich die Seigerung hintanhalten, ferner werden die Antimon-Blei Legierungen, besonders wenn es sich um die Massenherstellung kleiner Formstücke handelt — vielfach durch Spritzguß hergestellt. Die Schwindung von Antimon-Bleilegierungen mit 15—19% Antimon wird von Wüst zu 0,56—0,54 angegeben[6]).

Die *Verwendung* der Antimon-Bleilegierungen entspricht vielfach der Verwendung des reinen Bleis, das Blei wird dann mit einem Antimonzusatz versehen, um es härter, also mechanisch widerstandsfähiger zu machen. Als wesentliche Verwendungszwecke sind zu nennen die zu Schriftmetallen, Loten, Lagermetallen, Näheres darüber s. unter B.

3. Legierungen des Bleis mit Arsen werden nur hergestellt mit Mengen von Arsen nicht über 1%, da bei höheren Arsengehalten starke Seigerungen und beim Schmelzen Verdampfung des giftigen Arsens eintritt. Arsen härtet das Blei sehr stark, außerdem erhöht es die Neigung des Metalls, im flüssigen Zustand Tröpfchen zu bilden. Läßt man mit einigen Zehntel Prozent Arsen legiertes Blei im flüssigen Zustande durch ein Sieb oder einen Reiserbesen auf den Boden träufeln, so bilden sich lauter kleine Kügelchen. Aus diesem Grunde wird das mit 0,20—0,35% legierte Blei zur Herstellung des Flintenschrots verwendet, der in der eben angegebenen Weise fabriziert wird.

4. Legierungen des Bleis mit Kadmium und Wismut. Mit beiden Metallen bildet das Blei Schmelzdiagramme ähnlicher Art wie mit Zinn. Es ergeben sich also auch hier bei niedrigen Temperaturen schmelzende Eutektika, vgl. Abb. 36 und 37. Besonders niedrig schmilzt das Eutektikum aus 43,5% Blei und 56,5% Wismut, nämlich bei 125°. Die Bedeutung dieser Legierungen liegt in der Hauptsache eben in dieser Bildung niedrig schmelzender Legierungen. Die Schmelzpunkte lassen sich noch weiter herabdrücken durch Zusammenlegieren von mehr als nur zweien der Metalle Blei, Zinn, Kadmium und Wismut, es entstehen so die leichtschmelzbaren Legierungen, über die unter B 1 besonders gesprochen wird.

5. Legierungen des Bleis mit Leichtmetallen. Blei ist legierbar mit Mengen

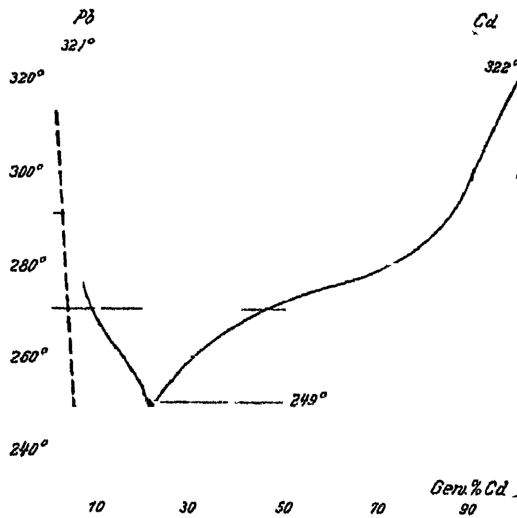


Abb. 36.

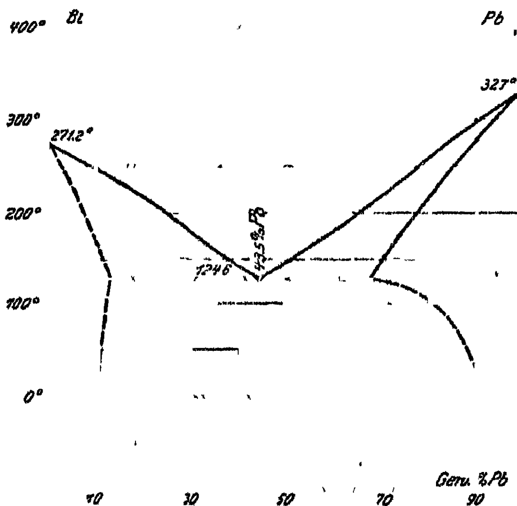


Abb. 37.

von einigen Prozent der Metalle Magnesium[10]), Kalzium, Barium und Natrium[8])[9]). Die Wirkung dieser Zusätze auf das Blei ist bei allen vier Metallen grundsätzlich die gleiche: sie wirken außerordentlich stark härtend. Für die Legierungen mit Natrium stellte Goebel[8]) fest, daß bis 0,8% Natrium mit dem Blei Mischkristalle bilden, 4% Natrium bilden mit Blei die chemische Verbindung Na Pb.

die ihrerseits mit den Mischkristallen ein Eutektikum bei 2,5% Natrium ergibt.

Die härtende Wirkung des Magnesiums auf Blei ergibt sich aus der Abb. 32 (nach Ludwik). Für die Legierungen mit Natrium stellte Goebel die in nachstehender Tabelle mitgeteilten Brinellschen Härtezahlen fest (die Legierungen wurden beim Lagern nach dem Guß noch etwas härter als sie unmittelbar nach dem Guß waren)

% Natrium		0	0,5	0,8	1,0	2	2,5	3	4
Härte	unmittelbar nach dem Guß	4,1	17,2	24,2	25,0	28,9	28,0	23,3	18,4
	nach 7 Tagen Lagerung	4,1	21,4	34,1	32,2	38,8	28,5	23,0	18,1

Wird die Härtung des Bleis durch die Leichtmetalle zu weit ausgenutzt, so werden die Legierungen sehr brüchig und spröde, bei den Magnesium-Bleilegierungen liegt diese Grenze bei etwa 4% Nach Goebel läßt sich dem bei den Natrium-Bleilegierungen dadurch entgegenwirken, daß man noch einen Quecksilberzusatz von 4—5% gibt Die in mechanischer Beziehung besten Legierungen, d. h. solche, die eine hohe Härte, gleichzeitig aber auch eine gute Zähigkeit besitzen, sollen nach Goebel die sein mit 2—3% Natrium und 4—5% Quecksilber.

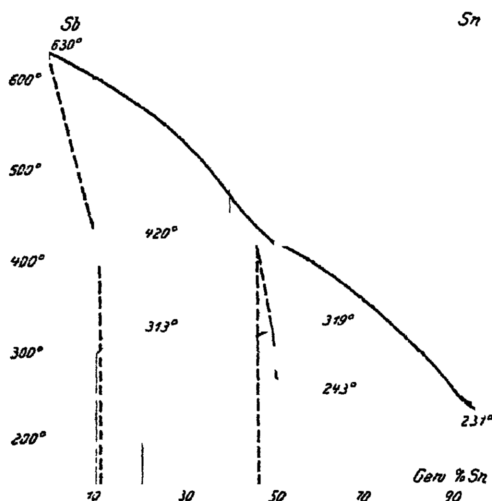


Abb. 38.

Infolge des großen Unterschiedes in den spez. Gewichten neigen alle vier genannten Leichtmetalle sehr zum Ausseigern aus Blei, ihre leichte Oxydierbarkeit führt in Gemeinschaft damit beim Umschmelzen einen sehr starken Abbrand herbei; am wenigsten ungünstig in dieser Beziehung verhalten sich die Barium-Bleilegierungen, die — nach Feststellungen des Verf. ausgeführt an Legierungen mit etwa 2% Barium — ein mehrfaches Umschmelzen in kleinen gut verschlossenen Tiegeln aushielten, ohne daß ein nennenswerter Abfall der Härte eintrat.

Sämtliche Legierungen dieser Art haben infolge der geringen Beständigkeit der in Frage kommenden Leichtmetalle den Nachteil eines geringen Korrosionswiderstandes, auch die Magnesium-Bleilegierungen verhalten sich in dieser Hinsicht sehr schlecht. Bei den Natrium-Bleilegierungen soll der Zusatz von Quecksilber nach Goebel[8]) auch hinsichtlich des Korrosionswiderstandes sehr günstig wirken Der auch empfohlene Zusatz von Zinn soll diese Wirkung nicht haben.

Die Legierungen von Blei mit bis zu einigen Prozent Magnesium, Barium, Kalzium und Natrium wurden während des Krieges als Ersatz für Hartblei (für Schrapnellkugeln) sowie für Weißmetall für Lager verwandt, Näheres s. bei B unter Lagermetalle

6 Legierungen des Zinns mit Antimon. Das Erstarrungsdiagramm der Antimon-Zinnlegierungen ist in Abb. 38 dargestellt Danach löst das Zinn bis zu etwa 8% Antimon unter Bildung von Mischkristallen, darüber hinaus tritt neben diesen noch die Verbindung SbSn auf. Der Schmelzpunkt des Zinns wird durch den Antimonzusatz praktisch nicht herabgesetzt, bei 8% Antimon liegt er bei 243°.

In mechanischer Beziehung übt der Zusatz des Antimons zum Zinn ebenso wie bei Blei eine härtende Wirkung aus, aus der Abb. 33 ist diese zu erkennen. Von Wichtigkeit ist, daß die Steigerung der Härte bis zu einem Gehalt von etwa 9% Antimon immer noch eine gute Verarbeitung durch Walzen, Stanzen usw. zuläßt, auch wenn noch kleine Mengen gewisser anderer Metalle, vor allem von Kupfer, zugegeben werden. Überschreitet der Antimongehalt die Grenze von 9%, so ist eine derartige Verarbeitung nicht mehr möglich, die Legierungen werden allmählich spröde.

Die Farbe der Antimon-Zinnlegierungen ist weiß wie die des Zinns, der Widerstand

gegen korrodierende Einflüsse ist — entsprechend dem des reinen Zinns — recht gut, insbesondere verändern sich die Legierungen mit bis zu 10% Antimon nicht unter dem Einfluß der Atmosphäre.

Die Formgebung der Antimon-Zinnlegierungen kann nach dem oben Gesagten bis zu einem Gehalt von 9% Antimon außer durch Guß auch durch Walzen, Pressen, Stanzen usw. geschehen, bei höheren Gehalten von Antimon oder auch bei größeren Zusätzen noch anderer Metalle kommt nur die Formgebung durch Guß in Betracht.

Die Verwendung der Antimon-Zinnlegierungen geschieht nach zwei verschiedenen Richtungen, je nachdem der Antimongehalt unter- oder oberhalb der Grenze von etwa 9% liegt. Fast immer wird aber für den technischen Gebrauch noch Kupfer zugesetzt, bis zu 2,5% für walzbare, bis zu etwa 6% für nur zu gießende Legierungen. Die walzbaren, nur bis zu etwa 9% enthaltenden Antimon-Zinnlegierungen werden zusammengefaßt unter dem Namen Britanniametall, Näheres s. Abschn. B. Es findet Verwendung zu Geschirren, Kannen, Löffeln, Dosen und den verschiedensten kunstgewerblichen Artikeln. Die Legierungen mit mehr als 9% Antimon sind wichtig als die Grundlage für die Lagerweißmetalle, Näheres s. ebenfalls Abschn. B.

7. Legierungen des Zinns mit Kupfer. Das Schmelzdiagramm der Kupfer-Zinnlegierungen ist unter „Legierungen des Kupfers" in Abb. 1 mitgeteilt, für die Legierungen mit Zinn als Grundmetall kommen nur Kupfergehalte bis zu höchstens 6% und meist nur als Zusatz neben anderen Metallen in Betracht. Bei 94,5% Zinn liegt ein Eutektikum vor aus reinem Zinn und der Verbindung Cu_3Sn, unterhalb dieses Gehaltes finden sich also Zinnkristalle in dem genannten Eutektikum. Da die Verbindung Cu_3Sn sehr hart ist, so wirkt Kupfer verhältnismäßig stark härtend auf das Zinn, vgl. Abb. 33.

8. Legierungen des Zinns mit Wismut und Kadmium. Mit diesen bildet Zinn ebenso wie Blei niedrig schmelzende Eutektika, vgl. Abb. 39.

9. Blei-Antimon-Zinn. Das ternäre Diagramm Blei-Antimon-Zinn und die Eigenschaften dieser Legierungen sind eingehenderen Untersuchungen unterzogen worden von Heyn und Bauer[11]) sowie von Loebe[12]). Die wichtigsten Feststellungen sind die folgenden:

Die drei Metalle bilden miteinander ein ternäres Eutektikum aus 80% Blei, 10% Antimon und 10% Zinn.

In mechanischer Beziehung wurde vor allem der Verlauf der Kugeldruckhärte ermittelt. Danach liegt das Maximum der Härte bei der Zusammensetzung 60% Antimon, 30% Zinn und 10% Blei. Im allgemeinen wird die Härte einer jeden der binären Legierungen durch den Zusatz der dritten Komponente gesteigert, insbesondere wird die Härte der Antimon-Bleilegierungen mit weniger als 25% Antimon durch den Zusatz von Zinn und die der Antimon-Zinnlegierungen mit weniger als 25% Antimon durch den Zusatz von Blei gesteigert. Ein Anlassen auf 150° macht die in kalte Kokille gegossenen Legierungen härter, wenn sie zinnreich, dagegen weicher, wenn sie an Blei und

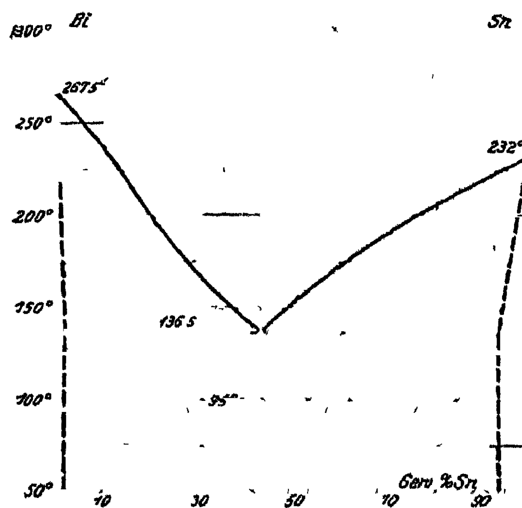


Abb. 39.

Antimon reicher sind. Die Sprödigkeit gegen Stoß wächst im allgemeinen mit der Härte, jedoch bilden in dieser Hinsicht die zinnreichen Legierungen mit weniger als 25% Antimon eine Ausnahme, was für die Lagermetalle von Bedeutung ist. Der Widerstand gegen Druck ist dagegen ziemlich regelmäßig umgekehrt proportional der Kugeldruckhärte.

Hinsichtlich des Verhaltens beim Guß stellten Heyn und Bauer fest, daß die für Lagermetalle besonders in Betracht kommenden Legierungen mit weniger als 25% Antimon zunächst um so stärker seigern, je höher der Zinngehalt steigt, bei einem mittleren Zinngehalt ist die Seigerung am stärksten, um bei noch höheren Zinngehalten dann wieder geringer zu werden. Die Seigerung geschieht in der Weise, daß zuerst ausgeschiedene Kristalle, die einen höheren Antimongehalt haben und daher spezifisch leichter

(und härter) sind, nach oben steigen, in den Schmelzen finden sich also oben antimon- und unten bleireichere Schichten. Schnelle Abkühlung während der Erstarrung setzt die Seigerung herab.

Der Einfluß eines Kupferzusatzes von einigen Prozent zu den Blei-Zinn-Antimonlegierungen, wie er für Lagermetalle wichtig ist, wirkt deutlich auf eine Verringerung der Seigerung hin. Durch den Kupferzusatz scheiden sich bereits bei höherer Temperatur, als in den reinen ternären Legierungen, nadelförmige harte Kristalle aus, die weniger Neigung zum Seigern haben und in der erstarrenden Legierung eine Art Filz bilden, der die später entstehenden antimonreichen Kristalle am Aufsteigen hindert. Der Kupferzusatz steigert außerdem auch die Härte, aber auch die Sprödigkeit, jedoch hat eine rasche Abkühlung neben einer Steigerung der Härte eine Verringerung der Sprödigkeit zur Folge.

B. Die praktisch verwendeten Legierungen Hinsichtlich ihrer technischen Verwendung lassen sich die Legierungen des Bleis und Zinns einteilen in die folgenden Hauptgruppen·

1. Lote und leichtflüssige Legierungen,
2. Weißlagermetalle,
3. Schrift- oder Letternmetalle,
4. Britanniametall,
5. Legierungen für verschiedene Verwendungszwecke.

1. Lote. Die aus Legierungen des Zinns und des Bleis hergestellten Lote werden im Gegensatz zu den bei höheren Temperaturen schmelzenden Hartloten (s unter Messing) als Weichlote bezeichnet Die Bedeutung der Zinn- und Bleilegierungen als Lotlegierungen liegt darin, daß sie einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen, leichtflüssig sind und im flüssigen Zustand an den zu lötenden Metallen gut haften. Sie werden gebraucht zum Löten besonders der bei niedrigeren Temperaturen schmelzenden Metalle Zink, Zinn, Blei und deren Legierungen, ferner für Weißblech, Kupfer und dessen Legierungen sowie auch für Schmiedeeisen.

Die wichtigste Lotlegierung ist das Eutektikum aus Zinn und Blei mit 64% Zinn und 36% Blei, das bei 181° schmilzt. Es wird auch als Sicker- oder Seigerlot bezeichnet, entsprechend einer veralteten Art der Herstellung, bei der aus Blei-Zinnlegierungen während der Erstarrung der noch flüssige Teil, also das Eutektikum, abgegossen wurde. Alle anderen Blei-Zinnlegierungen, die auch als Lote zur Verwendung kommen, haben einen höheren Schmelzpunkt oder, richtiger ein größeres Schmelzintervall, dieses ist um so größer, je weiter sich die Zusammensetzung von der des Eutektikums entfernt

Da Gegenstände, die mit Speisen oder Genußmitteln in Berührung kommen, nach den deutschen Gesetzen wegen der Giftigkeit des Bleis nicht über 10% Blei enthalten dürfen, werden zum Löten von Gefäßen aus Weißblech usw., die zur Aufnahme von Speisen oder Genußmitteln dienen, also insbesondere auch für die Konservenbüchsen, Lote verwendet mit einem Bleigehalt unter 10% Der Schmelzpunkt dieser Legierungen liegt entsprechend hoch, die Schmelzintervalle sind aus dem Diagramm Abb 31 für die verschiedenen Legierungen zu entnehmen.

Andererseits werden bleireichere Blei-Zinnlote verwandt aus Gründen der Sparsamkeit, da das Zinn viel teurer ist als das Blei Derartige Lote sind ebenso wie die für Konservenbüchsen usw. schwerer schmelzbar, sie fließen daher beim Löten weniger gut und sind unter Umständen auch in mechanischer Beziehung weniger widerstandsfähig, da nur das Eutektikum die beiden Metalle in der feinsten Verteilung enthält, während in den anderen Legierungen immer noch Kristalle eines der beiden Metalle in gröberer Form vorliegen. Immerhin genügen derartige Lote für einfachere Klempnerarbeiten, so besteht das gewöhnliche „Schnellot" der Klempner aus gleichen Teilen Zinn und Blei.

Während des Krieges wurden Lote mit einem geringeren Zinngehalt wegen des Mangels an diesem Metall in größerem Maße verwandt. Außerdem aber wurden andere Legierungen als Ersatzlote gebraucht, von denen einige sich auch über den Krieg hinaus noch halten. Daß ihre Verwendbarkeit teilweise nicht allzu sehr hinter der der Blei-Zinnlote zurücksteht, geht daraus hervor, daß auch im Ausland, das nicht unter dem Mangel an Zinn leidet, derartige Lote von Metallurgen empfohlen werden. Es handelt sich dabei meist um Legierungen, die in der Hauptmenge aus Blei bestehen, als Zusatzmetalle kommen in Betracht Kadmium, Antimon und Quecksilber sowohl allein als auch noch unter Beifügung von etwas Zinn. Von Hill[13]) wird als Kadmiumlot empfohlen die Legierung aus 91—92% Blei mit 9—8% Kadmium, ein geringer Zusatz von Zinn soll das Lot noch verbessern.

Für Lötungen, für die der Schmelzpunkt des eutektischen Blei-Zinnlots noch zu hoch liegt, werden Legierungen gebraucht, die mehr als zwei Metalle enthalten, und zwar werden den Blei-Zinn-Legierungen

zur Erniedrigung des Schmelzpunktes noch Wismut oder Kadmium oder auch beide Metalle zugefügt. Als Wismutlot wird eine Legierung aus etwa gleichen Teilen Zinn, Blei und Wismut bezeichnet, sie schmilzt etwa bei 120°, Schnellot ist eine Legierung, für die die Zusammensetzung 50% Zinn, 25% Blei und 25% Kadmium empfohlen wird und die bei 145° schmelzen soll; wie aus der weiter unten angegebenen Tabelle der leichtschmelzbaren Legierungen ersichtlich, ist die richtigere Zusammensetzung jedoch 50% Zinn, 32% Blei und 18% Kadmium.

Diese bei geringerer Temperatur schmelzenden Lote gehören bereits zu den sog. leichtschmelzbaren Legierungen. Hierunter sind zu verstehen Legierungen aus verschiedenen Mengen der Metalle Zinn, Blei, Wismut und Kadmium. Alle diese Metalle bilden sowohl zu zweien wie vor allem zu dreien und auch zu allen vieren zusammen verschmolzen sehr leicht schmelzende Eutektika, es ist daher möglich, mit ihnen eine ganze Reihe von Legierungen herzustellen, die bei verschiedenen aber immer sehr tief liegenden Temperaturen schmelzen. Soweit sie Eutektika darstellen, haben die Legierungen einen einheitlichen Schmelzpunkt, im übrigen zeigen sie Schmelzintervalle. Einige von ihnen, die schon länger bekannt sind, haben in der Technik besondere Namen erhalten. Wachlert[14]) hat in Form einer Tabelle die leichtschmelzbaren Legierungen zusammengestellt, die nachstehend wiedergegeben ist, wobei die besonderen Namen einzelner Legierungen vermerkt sind. Was die mechanischen Eigenschaften anbetrifft, so sollen die Legierungen mit hohem Wismut- und besonders mit hohem Kadmiumgehalt spröde sein.

Verwendung finden die leichtschmelzbaren Legierungen außer teilweise zu Loten insbesondere zu Schmelzsicherungspfropfen für Dampfkessel, für selbsttätige Feuermeldeapparate, zum Klischieren von Holzschnitten, als Metallkitte, zu Abgüssen von Gegenständen, die keine hohe Temperatur vertragen.

(Tabelle s. S. 528.)

2. Weißlagermetalle. Lagermetalle haben den Zweck, den Druck bewegter Maschinenteile aufzunehmen; gefordert wird von ihnen vor allem genügende Druckfestigkeit, guter Widerstand gegen Abnutzung und ein geringer Reibungskoeffizient. Eine besondere Gruppe von Lagermetallen bilden die Rotgußlagermetalle, s. unter Legierungen des Kupfers. Eine fast noch größere Bedeutung haben die Weißguß- oder Weißlagermetalle, die Legierungen des Zinns, teilweise auch des Bleis sind; als Zusätze kommen in Betracht außer diesen beiden Metallen selbst vor allem Antimon, dann Kupfer, seltener Zink, Eisen, Nickel, Aluminium. Die Weißgußlagermetalle umfassen eine außerordentlich große Anzahl zum Teil sehr verschiedener Legierungen, eine systematische Zusammenstellung ist schwierig und auch die im folgenden zunächst allgemeine Besprechung kann sich nur innerhalb sehr enger Grenzen bewegen, wegen der Einzelheiten muß auf die Aufzählung zum Schlusse dieses Abschnittes sowie auf die Literatur verwiesen werden[15—20]).

Von den Legierungen des Zinns und des Bleis sind für Lagermetallzwecke nur solche mit gutem Erfolg verwendbar, die sich aus zwei verschiedenen Gefügebestandteilen aufbauen, und zwar aus einer weichen Grundmasse, in die härtere Kristalle eingelagert sind. Als weiche Grundmasse kommt in Betracht reines Zinn, reines Blei oder ein Eutektikum Blei-Antimon, Blei-Zinn. Wesen und Wirkung der Weißlagermetalle ergibt sich aus folgender Überlegung. Der bewegte Maschinenteil ruht normalerweise nur auf den harten Kristallen, die tieferliegende weiche Grundmasse begünstigt daher die Ölschmierung. Wird das Lager infolge irgendwelcher Störungen oder Unfälle stärker beansprucht, so sinken die harten Kristalle in die weiche Grundmasse ein und schaffen so eine größere Auflagerfläche, so daß das Lager keinen Schaden leidet — nicht heiß läuft.

Wird die Beanspruchung so groß, daß auch diese selbsttätige Einstellung des Materials nicht mehr hilft, so haben die Weißgußmetalle gegenüber dem Rotguß den weiteren Vorteil des niedrigen Schmelzpunktes, das Lagermetall schmilzt beim Heißlaufen und fließt aus dem Lager aus, während die Welle usw. also der wertvollere Maschinenteil keine Beschädigung erleidet (kein „Fressen" der Wellen). Der niedrige Schmelzpunkt zeitigt des weiteren den Vorteil der leichten Herstellung der Lagerschalen; in vielen Fällen kann von der Benutzung einer besonderen Form Abstand genommen werden und das Metall unmittelbar um den Zapfen, die Welle usw. herumgegossen werden.

Nur aus zwei Metallen bestehende Legierungen für Weißgußlagermetalle sind seltener verwendet, in Betracht kommen Legierungen aus Blei und Antimon mit

Erstarrungs- Punkt °C	Erstarrungs- Intervall °C	Chemische Zusammensetzung Gewichtsprozente Blei	Zinn	Wismut	Kadmium
70[1])	—	26,3	13,3	50	10
	75—70	24	14	48	13
	75—70	32	13	45	10
	80—70	35	13	42	10
	85—70	37	13	40	10
	100—70	35	20	35	10
91,5	—	40	—	52	8
	95—91,5	42	—	50	8
	100—91,5	44	—	48	8
	110—91,5	48	—	44	8
96[2])	—	32	16	52	—
	100—96	34	16	50	—
	105—96	36	16	48	—
	110—96	38	16	46	—
	115—96	40	16	44	—
	120—96	42	16	42	—
103	—	—	26	53	21
	110—103	—	29,5	49,5	21
	115—103	—	32	47	21
	120—103	—	34,5	44,5	21
125	—	44	—	56	—
	130—125	46	—	54	—
	135—125	48	—	52	—
	140—125	50	—	50	—
	145—125	52	—	47,5	—
	160—125	55	—	45	—
136,5	—	—	42	58	—
	140—136,5	—	44	56	—
	145—136,5	—	46	54	—
	160—136,5	—	51	49	—
145	—	32	50	—	18
	150—145	35,5	46,5	—	18
	155—145	39	43	—	18
	160—145	42	40	—	18
	165—145	45,5	36,5	—	18
	170—145	49	33	—	18
	175—145	52,5	29,5	—	18
149	—	—	—	62	38
	150—149	—	—	62	38
	155—149	—	—	61	38
	160—149	—	—	60	40
	165—149	—	—	48,5	41,5
176	—	—	68	—	32
	185—178	—	64	—	36
	190—178	—	60	—	40
	195—178	—	56,5	—	43,5
	200—178	—	53	—	47
181	—	36	64	—	—
	185—181	37,5	62,5	—	—
	190—181	39	61	—	—
	195—181	40,5	59,5	—	—
	200—181	42	58	—	—

[1]) Woodsches Metall.
[2]) Lipowitz-Metall, Newtons-Metall.

über 15% Antimon (damit harte Antimonkristalle in dem Eutektikum Blei-Antimon vorliegen), aber mit nicht mehr als 25% Antimon, da sonst der Anteil der Antimonkristalle am Gefuge zu groß wird und die Legierungen zu spröde werden. Diese Gruppe von Lagermetallen hat außerdem den Nachteil einer sehr starken Neigung zum Seigern, sie kommen in Betracht nur für sehr wenig beanspruchte Lager, also beispielsweise für sehr langsam laufende Wellen. Ihr einziger Vorzug — vor allem gegenüber den hoch zinnhaltigen Legierungen — liegt in ihrer Billigkeit.

Die bewährtesten und daher technisch wichtigsten Weißgußlagermetalle beruhen auf der Grundlage eines durch etwa 11% Antimon und 5% Kupfer gehärteten Zinns. Das Gefüge dieser Legierungen setzt sich nach den Untersuchungen von Heyn und Bauer[15]) folgendermaßen zusammen: die weiche Grundmasse besteht aus nahezu reinem Zinn, darin eingelagert finden sich erstens würfelförmige harte Kristalle einer Zinn-Antimonlegierung (Mischkristalle) und zweitens — in etwas geringerer Menge — sehr harte spröde nadelförmige Mischkristalle aus Kupfer und Zinn (wahrscheinlich 65% Zinn und 35% Kupfer). Die würfelförmigen Kristalle sind die eigentlichen, notwendigen harten Kristalle, den Nadeln kommt nach Förg[16]) die Bedeutung zu, daß sie als erste aus der Schmelze auskristallisieren und eine Art Filz in ihr bilden, der das Ausseigern der dann ausgeschiedenen Antimon-Zinnkristalle verhindert.

Das Gefüge und damit das Verhalten dieses Lagermetalles ist abgesehen von der Zusammensetzung in nicht geringem Maße abhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Guß. Schnelle Abkühlung macht die Würfel kleiner, also das Gefüge feinkörniger, hierdurch wird die Härte, aber auch gleichzeitig die Stauch- und Druckfestigkeit des Materials erhöht.

Die Brinellhärte dieses als „Normalweißlagermetall" zu bezeichnenden Materials ist nach Halfmann[18]) 35, ein teigender Antimon- und noch mehr ein .eigender Kupfergehalt erhöht sie naturemäß.

Die besonderen Vorzüge der beschriebeen Legierung faßt Förg[16]) folgendermaßen ısammen: Sie erleidet beim Umschmelzen ır geringe Veränderung (nach Versuchen on Heyn und Bauer nehmen Zinn id Antimon etwas ab, Kupfer etwas zu, doch ohne daß cies auf die physikalischen gensc...aften einen praktisch merkbaren Einfluß hat), sie seigert nicht, sie schmiert nicht bei der Verwendung als Lager, die Lunkerung ist äußerst gering und die Zusammensetzung sehr einfach.

Von diesem Normallagermetall können nun die meisten anderen Zinn- und Bleilegierungen, die für Lagerzwecke Verwendung finden, abgeleitet werden.

Zunächst kann die Zusammensetzung quantitativ etwas geändert werden, als derartige Legierungen sind zu nennen die Nummern 1—15 der am Schlusse dieses Abschnittes angegebenen Tabelle. Wie bereits hervorgehoben, steigt mit der Höhe der Zusätze von Antimon und Kupfer auch die Härte der Legierungen.

Aus wirtschaftlichen Grunden — Zinn ist gegenüber Blei sehr teuer — ist vielfach versucht worden, den Zinngehalt mehr oder weniger durch Blei zu ersetzen. Überschreitet der Bleigehalt nicht die Grenze von 5%, so tritt eine Änderung der physikalischen Eigenschaften der Legierung kaum ein, da diese geringen Mengen Blei in der weichen Grundmasse sozusagen verschwinden. Ein Beispiel für eine derartige Legierung ist Nr. 14 der Tabelle. Legierungen mittleren Bleigehalts, in denen also eine merklich größere Menge Zinn ersetzt worden ist (vgl. Nr. 16—22 der Tabelle) sind weicher als das Normalweißmetall, da das Blei die Ausbildung eines sehr weichen Grundmetalls bewirkt, derartige Legierungen kommen daher nur in Betracht für kleinere spezifische Drucke und geringere Umlaufsgeschwindigkeiten. Bei noch weiterer Steigerung des Bleigehalts gelangt man dann zu Legierungen, in denen Blei die Hauptmenge ausmacht, vgl. Nr. 23—33 der Tabelle. Hierbei ist besonders zu beachten, daß die Zusammensetzung 80% Blei, 10% Zinn und 10% Antimon eine eutektische, also weiche Legierung bildet; nur entsprechend dem Überschuß an Antimon über 10% bzw. einem etwa vorhandenen Kupfergehalt werden in diesem Eutektikum harte Kristalle ausgebildet. Nach neueren amerikanischen Feststellungen sollen derartige hochbleihaltige Legierungen z. B. von der Zusammensetzung 78% Blei, 14% Antimon und 8% Zinn[24]) sich bei höheren Temperaturen günstiger verhalten, als die normalen Zinnlegierungen. Im allgemeinen aber sind die Bleilagermetalle als weniger widerstandsfähig anzusprechen, sie kommen also nur für geringere Beanspruchungen in Betracht.

Die Härtung des Bleis durch Leichtmetalle ist während des Krieges auch für die Verwendung von Bleilegierungen zu

Lagerzwecken benutzt worden, insbesondere wurden Kalzium-, Natrium- und Bariumlegierungen, die jeweils bis zu etwa 2% des betr. Leichtmetalles enthielten, für Lagerzwecke auf den Markt gebracht[8])[23]). Sie sind dem Weißmetall unterlegen, da bei ihnen wenige oder gar keine harten Kristalle vorhanden sind, außerdem wirkt ihre starke Neigung zum Seigern und ihre Empfindlichkeit gegen korrodierende Einflüsse nachteilig. Wenn sie auch teilweise als Ersatzmetalle in der Not des Krieges mit Erfolg benutzt wurden, so dürfte doch bei einem Wiedernormalwerden unserer Volkswirtschaft ihre Rolle ausgespielt sein.

Bezüglich anderer als der oben behandelten Zusatzmetalle zum Zinn für Lagerzwecke ist folgendes auszuführen (nach Forg)[16]). Gelegentlich ist besonders in früherer Zeit den Zinnlegierungen Quecksilber zugesetzt worden, da man annahm, dem Lagermetall hierdurch eine günstige „schmierende“ Wirkung zu verleihen. Diese Überlegung beruht auf einer völligen Verkennung des oben dargelegten Wesens der Weißlagermetalle, außerdem verteuert Quecksilber die Legierungen und geht beim Umschmelzen zum größten Teil verloren. Ein Quecksilberzusatz ist daher zu verwerfen.

Versuche, das Zinn teilweise durch Zink zu ersetzen, bzw. statt des Antimons Zink zu verwenden, müssen ebenfalls erfolglos bleiben, da bei derartigen Legierungen weiche Kristalle in einer harten Grundmasse ausgebildet werden, also eine Struktur entsteht, die dem richtigen Wesen der Lagermetalle gerade entgegengesetzt ist. Dagegen kommen für schwächere Beanspruchungen wohl in Betracht Lagermetalle mit Zink als Hauptbestandteil, näheres darüber s. unter Zinklegierungen.

Ein Zusatz von Eisen oder auch von Nickel ist gelegentlich an Stelle des Kupferzusatzes verwandt worden, er soll ebenso wie dieser wirken, also die Legierungen härten und das Seigern hintanhalten[17]).

Die Beurteilung der Weißlagermetalle kann abgesehen von der rein praktischen Erprobung nur durch eine sehr eingehende Untersuchung geschehen, es ist notwendig, die chemische Analyse, die Bestimmung der Härtezahl und möglichst auch die des Widerstandes gegen Druckbeanspruchung und eine Gefügeuntersuchung.

Die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung einiger typischer Zusammensetzungen für Lagermetalle sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt (nach Schaefer)[17]).

	1	2	3	4	5	6
Zinn	81,92	49,96	19,00	4,5	79,0	14,19
Antimon	8,43	14,59	15,34	10,5	6,5	15,29
Kupfer	8,44	3,21	1,57	—	4,0	—
Blei	1,11	32,31	63,55	85,0	10,5	68,61
Zink	—	—	0,37	—	—	—
Nickel	—	—	—	—	—	1,52
D	7,49	8,15	9,31	nicht bestimmt		9,52
Proportionalitätsgrenze kg/qmm	10,3	8,0	7,5	3,7	7,0	9,1
Druckfestigkeit bei der Fließgrenze kg/qmm	12,9	11,0	11,7	5,5	9,0	12,0
Härte nach Brinell	35	25	25	15	30	32
Erstarrungsintervall °	228 bis 356	180 bis 261	233 bis 264	—	—	—
Gefüge	harte Kristalle (Sb, Sn) in weicher Grundmasse (Sn bzw. Pb)			weiche Bleikrist. in Eutekt.	wenige spröde Kristalle Cu_3Sn in weicher Grundm.	
Verhalten im Gebrauch	gut	gut, aber etwas weicher als 1	wie 2	schlecht		wie 2

Nr.	Zinn %	Antimon %	Kupfer %	Blei %		
1	83	11	6	—		Lagermetall für höchste Beanspruchung, bei den preuß. Staatsbahnen auch Babbit-Lagermetall genannt
2	84	10	5	1		bestes Lagermetall nach Forg
3	82	11—14	4—7	—		für hochbeanspruchte Lager, elektrische Motoren, Mühlen
4	88	7,5	4,5	—		für große Belastungen
5	90	8	2	—		österreichische und bayrische Staatsbahn
6	85	10	5	—		für Zapfenlager von Pressen
7	85	7	8	—		noch gutes Lagermetall, aber schon leichter abnutzbar
8	83,3	8,3	8,3	—		amerikanische Legierung, für große Geschwindigkeiten und große Drucke
9	82	9	9	—		holländische Staatsbahnen
10	73—74	18—15	8—9	—		für sehr schnell laufende Wellen, verhältnismäßig harte Legierung
11	78	13	8	1		gute Legierungen nach Forg
12	68	22	10	—		
13	68	20	10	2		
14	80	11	6	3		nach Forg noch gut brauchbar, in Amerika für Kurbelzapfen, Kreuzköpfe
15	80	10	10	—		
16	37	16	2	45		amerikanische Bahnen
17	42	16	—	42		französische Bahnen
18	46	12	—	42		Hoyles Metall
19	42	16	2	40		
20	38	25	—	37		italienische Bahnen
21	51	11	1	34		weniger gut, zum Bruch neigend
22	50	15	—	35		für geringere Lagerdrucke
23	21	11	—	68		amerikanische Bahnen
24	20	10	—	70		französische Bahnen, für Exzenterringe
25	20	20	—	60		brauchbar für langsam laufende Wellen
26	12	13	3	72		empfindlich gegen Stoß
27	10	14	—	76		französische Bahnen
28	10	20	—	70		französische Bahnen
29	8	19	—	73		amerikanische Bahnen
30	8	14	—	78		nach amerikanischen Angaben sehr brauchbares Lagermetall
31	8	12	2	78		württembergische Bahnen
32	5—6	15—16	—	78—80		Magnoliametall, für kleinere Lager
33	—	25	10	65		für Lokomotivlager verwandt
34	—	16	—	84		für langsam laufende Wellen
					Zink	
35	78	19	—	—	3	Asberry-Metall, in England verwandt
36	53	11	2	33	1	in England verwandt
					Barium	
37	—	—	—	98	2	Lurgimetall

Über Einzelheiten und einzeln in der Literatur und in der Praxis genannte oder besonders bezeichnete Legierungen gibt die vorstehende Tabelle Aufschluß, in der, soweit möglich, auch nähere Angaben zu den einzelnen Legierungen gemacht worden sind.

Schrift- oder Letternmetalle sind Legierungen, meist mit Blei als Hauptbestandteil, also Hartbleiarten, die zur Herstellung der Lettern und anderer Schriftzeichen dienen. Für diesen Verwendungszweck ist wichtig einmal die leichte Gießbarkeit, also der niedrige Schmelzpunkt, ferner müssen diese Werkstoffe auch eine nicht zu geringe Härte besitzen, damit sie sich im Gebrauch nicht zu schnell abnutzen und endlich

ist wichtig, daß die Zusammenziehung beim Guß möglichst gering ist. Die mit ihnen verwandten Klischiermetalle müssen häufig ganz besonders niedrigen Schmelzpunkt haben, da sie sonst die abzuklischierenden Holzschnitte angreifen. Das Blei wird für die Verwendung zu Letternmetallen in der Hauptsache mit Antimon legiert. Wie oben mitgeteilt, wird die Härte des Antimonhartbleis um so größer, je höher der Antimongehalt ist, jedoch werden die Legierungen bei mehr als 25% Antimon sehr spröde und sind dann nicht mehr technisch verwendbar. Genügt daher die Härte, die durch den Zusatz von 25% Antimon zu erzielen ist, nicht für den betreffenden Zweck, so wird außer Antimon noch Zinn oder aber auch Kupfer zugefügt, jedoch wird der Kupferzusatz weniger häufig gegeben, da das Kupfer aus den Legierungen mit Blei sehr stark ausseigert. Auch ein Zusatz von Eisen ist zum Zwecke der Härtung wohl gelegentlich versucht worden, da aber Eisen und Blei sich nicht wirklich legieren, erscheinen diese Versuche zwecklos.

Für die Anfertigung von Klischees von Holzschnitten (besonders niedriger Schmelzpunkt) verwandte Legierungen werden mehr nach Art der leicht schmelzbaren Legierungen zusammengesetzt, erhalten demgemäß einen Wismutzusatz.

Die nachstehende Tabelle gibt die Zusammensetzung einer Reihe von Schrift- und Klischiermetallegierungen, wie sie in der Literatur empfohlen werden[25, 26].

Blei %	Antimon %	Zinn %		
80—90	20—10	—		für Stege, Ausschließungen, d. h. Stellen, die im Druck weiß erscheinen, also zurückliegen und keiner Abnutzung unterworfen sind
87	13	—		für große Buchstaben in Plakaten usw.
82	15	3		für Stereotypplatten
80	20	—		für gewöhnliche Druckarbeiten
75	25	—		für feine, kleinere Schrift
70—75	23—20	7—2		normales Letternmetall
			Kupfer	
69	20	9	2%	härteres Letternmetall
55—60	25—23	22—15		härteres Letternmetall, für feine Schriften
			Wismut	
77	15	—	8%	für feine Typen, Klischees von Holzschnitten
5	—	80	15%	Klischiermetall

4. Britanniametall. Bei der Verwendung zu Haushaltsgeschirren — Kannen, Löffeln usw. — sowie zu kunstgewerblichen Artikeln hat das reine Zinn den Nachteil geringer Härte, also eines geringen Widerstandes gegen mechanische Beanspruchungen. Es wird daher für solche Zwecke gehärtet durch ein Legieren mit Antimon unter Zusatz einer geringen Menge Kupfer. Ist der Gehalt an Antimon nicht größer als 8—9, der an Kupfer nicht höher als 3%, so lassen sich die Legierungen noch durch Walzen zu Blechen verarbeiten, die dann durch Ziehen, Prägen, Drücken weiter geformt werden können. Dieses „Britanniametall" genannte Material ist chemisch ebenso widerstandsfähig wie Zinn, hat die gleiche schöne weiße Farbe und ist ebenso leicht verarbeitbar wie dieses. Die Bearbeitung mit schneidenden Werkzeugen ist leicht, auch läßt sich Britanniametall sehr gut polieren. Durch langsames Erkalten nach dem Guß (durch Einbringen der eben gegossenen erstarrten Gegenstände in ein auf etwa 230° erhitztes Paraffinbad) erhält die Legierung ferner einen schönen Klang.

Zusätze anderer Metalle als der genannten haben sich im allgemeinen als nicht vorteilhaft erwiesen, insbesondere setzt ein Bleigehalt die Geschmeidigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse herab.

Höhere Mengen von Antimon als 9% kommen in Betracht, wenn die Legierungen nicht durch Walzen usw., sondern nur auf dem Wege des Gusses verarbeitet werden sollen, diese Arten des Britanniametalls bilden schon den Übergang zu den Weißmetallen.

Die nachstehende Tabelle gibt die Zusammensetzung einer Reihe von Britanniametallsorten wieder[27].

Zinn %	Antimon %	Kupfer %		
90,5	8	1,5		Bleche aus Birmingham
90,5	9,5	—		
93,7	3,8	2,5		druckbares Blech
88	9	3		
82	16	2		für Gußzwecke
80	9	6	Blei 5%	Pewtermetall, angeblich für Kannen (dürfte aber sicher zu spröde sein)
89	7,5	2	Wismut 1,5%	Queensmetall, für Kannen usw.
85	11	3	Blei 1%	Tutoniametall

Ein sprödes und daher unbrauchbares Blech wies folgende Zusammensetzung auf. 85,6% Zinn, 9,6% Antimon, 0,8% Kupfer, 3,0% Zink, 0,8% Arsen.

Nachahmungen des Britanniametalles sind insbesondere Legierungen mit höherem Blei- oder auch mit einem Zinkgehalt.

Legierungen einfacherer Zusammensetzung, die ebenso gebraucht werden wie Britanniametall sind insbesondere die folgenden:

Zinn %	Antimon %	Kupfer %		
86	15	—		Minofor
95	—	5		Metal argentin
94,5	0,5	5		Metal argentin
97,5	—	2	Wismut 0,5%	Metal argentin

5. Hartblei und **Zinnlegierungen für verschiedene Zwecke.** Für sehr viele Zwecke, für die die Verwendung von Blei verlangt oder angegeben wird, findet nicht das reine Blei, sondern ein legiertes Blei Verwendung, insbesondere ist dies der Fall, wenn nicht einfach Blei, sondern Hartblei verlangt ist. Hartblei ist Blei mit einem wechselnden Antimongehalt, je härter das Material sein soll, desto höher wird der Gehalt an Antimon genommen, er schwankt daher zwischen einigen und 20%. Als Verwendungszwecke dieses Hartbleies sind zu nennen:

Schrapnellkugeln, Hartblei mit 7—25% Antimon. Während des Krieges wurden in Deutschland infolge des Antimonmangels auch Schrapnellkugeln aus Natriumhartblei hergestellt.

Geschoßkerne für Infanteriegeschosse mit etwa 2,5% Antimon.

Akkumulatorengitter.

Weitere Bleilegierungen für verschiedene Zwecke sind:

Arsenblei mit einigen Zehntel Prozent Arsen für die Herstellung von Bleischrot, s. unter Legierungen des Bleis mit Arsen.

Zinn-Bleilegierungen und Kupfer-Bleilegierungen für die Herstellung von Bleifolien. Die als Stanniol bezeichneten Folien bestehen zwar meist aus Zinn (legiert, s. weiter unten), jedoch kommen für Zwecke, wo eine Vergiftung nicht zu befürchten ist, auch Folien aus Blei in Betracht, das zu diesem Zwecke, um es widerstandsfähiger zu machen, legiert wird. So wird als ein Material zur Herstellung von „Stanniolkapseln" empfohlen eine Legierung aus 80% Blei und 20% Zinn oder aus 77% Blei, 22% Zinn und 1% Kupfer. Diese Legierungen sind bereits ziemlich hart, wie sich aus dem oben Gesagten ergibt, sie können daher nur zu dickeren Folien verarbeitet werden, für dünnere ist der Zusatz an Zinn entsprechend geringer zu wählen. Um einerseits an dem teuren Zinn zu sparen, andererseits aber nicht unmittelbar das giftige Blei mit den in Folien einzupackenden Genußmitteln u. dgl. in Berührung zu bringen, werden neuerdings vielfach plattierte Folien hergestellt, die aus einer dickeren Schicht Blei bestehen, die aber auf beiden Seiten eine dünne Auflage von Zinn besitzt. Die Herstellung dieser Folien geschieht in der Weise, daß auf eine erhitzte Bleitafel beiderseits eine dünne Schicht Zinn aufgegossen wird. Infolge der Erwärmung des Bleis bildet das flüssige Zinn an der Berührungsfläche

eine Legierungsschicht, dadurch haften die beiden Metalle sehr fest aufeinander. Das Ganze kann daher wie eine einheitliche Metallplatte ausgewalzt werden und hat dann ganz die Eigenschaften einer Folie aus nur einem Metall.

Zinnlegierungen außer den oben besprochenen sind vor allem die Legierungen fur Weißgußwaren bzw. der sog Zinnguß. Dies sind Legierungen, die in gewisser Weise den Weißgußlagermetallen ähneln, aber einfacher aufgebaut sind als diese[28]).

Fur Spielwaren (Zinnsoldaten) werden verwendet Legierungen aus 50—60% Zinn und 50—40% Blei.

Theaterschmuck, Sargbeschläge bestehen aus etwa 60% Zinn und 40% Blei.

Orgelpfeifen werden hergestellt aus einem mit etwa 30% Blei versetztem Zinn.

Zinnfolien bestehen meist ebenfalls aus legiertem Zinn und zwar setzt man je nach der gewunschten Harte mehr oder weniger der zu legierenden Metalle zu, als welche Blei und Kupfer in Betracht kommen. Folien fur die Herstellung von Spiegeln werden meist hergestellt aus einem Zinn, das bis zu 1% Kupfer enthält, der Kupfergehalt begünstigt das bei der weiteren Verarbeitung der Folien zu Spiegeln notwendige Amalgamieren des Zinns mit dem Quecksilber. Sonstige Folien und das dickere Stanniol werden mit Blei legiert Sind die Folien zu Verpackung von Genuß- oder Nahrungsmitteln bestimmt, so darf der Gehalt an Blei nicht uber 10% hinausgehen, in anderen Fällen steigt er bis auf 40% und noch mehr, es bildet sich also ein Übergang zu den Bleifolien (s. o.).

Auch zum Verzinnen von Weißblech nimmt man gelegentlich statt des reinen Zinns Legierungen. Ein Zusatz von 5—10% Wismut macht die Verzinnung besonders schon glänzend, kommt also besonders fur Luxusgegenstände in Betracht. Ebenso wie Blei ist aber das Wismut giftig Aus Gründen der Sparsamkeit wird auch ein Bleizusatz zum Zinn gegeben, für Kuchengeräte verbietet sich dieser oberhalb der Grenze von 10%. Eine Legierung für untergeordnete Zwecke der Verzinnung besteht aus 70% Zinn, 23% Blei und 7% Zink, hierbei wird dem Zinkgehalt eine besondere rostschutzende Wirkung zugesprochen, die jedoch bei dem Vorherrschen der beiden anderen Metalle zweifelhaft sein durfte.

Fur falsche Versilberungen, insbesondere zur Herstellung von Bronzefarben für Holz, Papier u. dgl. dienen Legierungen aus Zinn mit 20% Blei oder auch mit Wismut.

Literatur:

1 Ledebur, Die Legierungen in ihrer Anwendung fur gewerbliche Zwecke, IV. Aufl bearbeitet von O Bauer, Berlin 1913.
2 Richter, Zink, Zinn und Blei, Wien und Leipzig (Chemisch-technische Bibliothek) 1909
3 Bornemann, Die binären Metall-Legierungen, Halle 1912
4 Ludwik, Ztschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **1917**, 549.
5 Steenquist, Ztschr. f. physikal. Chemie **1910**, 536.
6 Wust, Metallurgie **1909**, 1769.
7. Even und Turner, Revue de Metallurgie **1911**, 728; Metallurgie **1912**, 233
8 Gobel, Ztschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **1919**, 424
9 Metallurgie **1906**, 607
10. Metallurgie **1906**, 226.
11 Heyn und Bauer, Verhandlungen des Vereins zur Beforderung des Gewerbefleißes 1914 Sonderheft.
12 Loebe, Metallurgie **1911**, 7
13. Hill, Chemical and Metallurgical Engineering **1918**, 170
14. Wahlert, Ztschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **1918**, 518
15 Heyn und Bauer, Mitt Mat. Prüf. **1911**, Heft 1. Stahl und Eisen **1911**, 509
16 Forg, Internat Ztschr. f. Metallographie VIII, **1916**, 68
17. Schafer, Ztschr. f prakt Maschinenbau **1913**, 71 Dingl. Journ. **1913**, 349. Metall und Erz **1913**, 470.
18. Halfmann, Glasers Annalen 1916.
19 Pecoraro, Mitt. d. Internat Verb. f. d. Materialprufungen der Technik, VI. Kongreß 1912.
20. Großeinkaufer **1914**, 961.
21 Smith und Humphries, Internat. Ztschr. fur Metallographie **1911**, 180.
22. Wright, Metal Industry **1913**, 2115. Stahl und Eisen **1913**, 1985.
23, Dingl Journ. **1918**, (333) 33.
24 Iron Age 1918, 22. August.
25. Gießerei-Zeitung **1910**, 574.
26 Charpy, Bull. de la Soc. d'Enc. **1898**, 696.
27. Foundry, **1915**, 192.
28. Gießerei-Zeitung **1910**, 177.

VI. Legierungen des Zinks: Das im reinen, gegossenen Zustande sehr brüchige Zink, dessen Zerreißfestigkeit nur 2—3 kg/qmm beträgt, wird durch den Zusatz der meisten anderen Metalle merklich gehärtet, so daß Zerreißfestigkeit und Härte zunehmen, jedoch kann durch Legieren eine Dehnbarkeit im gegossenen Zustande nicht erzielt werden. Als Zusatzmetalle kommen praktisch zur Verwendung: Kupfer, Aluminium, Zinn, Antimon, Kadmium; die gelegentlich auch gegebenen Zusätze von Blei oder Eisen haben nach E. H. Schulz[1]) keine günstige Wirkung auf das Zink, beide Metalle neigen stark zum Ausseigern, außerdem macht Eisen das Zink spröde.

Kupfer bildet mit Zink bis zu einem Gehalt von rund 2% einheitliche Mischkristalle, bei höheren Kupferzusätzen tritt eine weitere Art von Mischkristallen auf, die etwa 14% Kupfer enthält. Praktisch kommen in Betracht wohl nur Zusätze von Kupfer bis zu etwa 10%. Über die Festigkeitseigenschaften der Kupfer-Zink-Legierungen innerhalb dieses Bereiches gibt die nachstehende Tabelle nach Versuchen von E. H. Schulz und M. Waehlert[2]) Auskunft.

Kupfergehalt %	Brinellhärte	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Quetschgrenze kg/qmm
0	40	3,2	0
1,6	60	4,1	23,5
4,5	75	16,5	nicht best.
6,6	82	19	23,5
8,0	85	21,0	23,5

Die Zahlen lassen das starke Anwachsen der Härte und Festigkeit schon bei geringen Kupfergehalten erkennen.

Die Herstellung der Kupfer-Zinklegierungen macht unter Umständen einige Schwierigkeiten wegen des großen Unterschieds in den Schmelzpunkten, deshalb wird meist mit hochprozentigen Vorlegierungen gearbeitet. Andererseits lassen sich die Legierungen verhältnismäßig gut gießen, Schwindung und Lunkerung, die bei allen Zinklegierungen groß sind, halten sich in erträglichen Grenzen. Übersteigt der Kupfergehalt nicht die Grenze von etwa 3%, so lassen sich die Legierungen auch walzen und auf der Strangpresse verarbeiten. Nach Versuchen von E. H. Schulz und Melaun[3]) werden in derartig verarbeitetem Material folgende Festigkeitswerte erzielt:

Kupfergehalt %	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %
1,7—2,1	26,8—29,2	10—28 (gewalzt)
1,3	32,9	22,3 (gepreßt)

Die Legierungen des Zinks mit Aluminium sind von Bauer und Vogel[4]) einer genauen Untersuchung unterworfen worden. Danach lösen sich bis 0,75% Aluminium unter Mischkristallbildung im Zink, darüber hinaus tritt neben diesen Mischkristallen noch ein Eutektikum auf. Die Härtung und Verfestigung durch Aluminium ist merklich geringer als die durch Kupfer, wie sich aus nachstehender Tabelle nach E. H. Schulz und M. Waehlert[2]) ergibt.

Aluminium-Gehalt %	Brinellhärte	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Quetschgrenze kg/qmm
1,8	59	4,9	20,9
3,7	64	5,1	23,0
6,0	59	10,0	24,1
8,1	62	11,5	26,3

(Die sehr ausführlichen Versuche der Originalarbeit ergaben teilweise recht starke Unterschiede in der Zerreißfestigkeit, je nachdem der Guß in kalter oder angewärmter Kokille erfolgte, die oben mitgeteilten Zahlen geben Mittelwerte an.) Die Aluminium-Zinklegierungen sind demnach weicher und in gewisser Weise auch zäher, als die Kupfer-Zinklegierungen. Die Walz- und Preßbarkeit des Materials bleibt daher auch noch bei merklich höheren Prozentgehalten erhalten, als bei Kupferzusatz. E. H. Schulz und Melaun[3]) stellten in gewalztem Material mit 4,4% Aluminium fest: Zerreißfestigkeit 23 kg/qmm, Dehnung rund 19%. Beim Guß neigen die Aluminium-Zinklegierungen stärker zum Lunkern.

In der Praxis finden die reinen Kupfer-Zink- bzw. Aluminium-Zinklegierungen verhältnismäßig wenig Verwendung, es werden meist Zusammensetzungen gebraucht, die sowohl Kupfer wie Aluminium enthalten und zwar im allgemeinen mit Kupfergehalten von 3 bis etwa 7% und Aluminium bis zu 5%. E. H. Schulz und Waehlert[2]) geben die Festigkeitswerte einer großen Anzahl derartiger Legierungen wieder, wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. Als besonders typische und viel angewandte Legierung hat sich die Zusammensetzung 4 bis 7% Kupfer und 2 bis 3,5% Aluminium bewährt, mit der Zerreißfestigkeiten bis zu 18 kg/qmm und darüber erreicht werden, die Brinellhärte beträgt etwa 100. Die Legierung wurde besonders im Kriege für Zünderkörper gebraucht und meist als Österreichische oder als Spandauer Legierung bezeichnet. Neben guten Festigkeitseigenschaften zeigt sie auch eine verhältnismäßig gute Bearbeitungsfähigkeit beim Drehen usw. sowie einen befriedigenden Widerstand gegen korrodierende Einflüsse. Allerdings sind die Legierungen dieser Art nach den Ermittlungen von Jares[5]) gegen Dampf wenig widerstandsfähig, was bei ihrer Verwendung für Armaturen im Maschinenbau zu beachten ist. Für den Guß dieser Legierungen haben E. H. Schulz und

R. Fiedler Richtlinien mitgeteilt[8]). Für Walz- und Preßzwecke ist die Legierung zu hart, hier kommen vor allem Materialien mit etwa 2% Kupfer und wechselnden Mengen Aluminium in Betracht. Die Angabe von Festigkeitswerten hierfür stößt auf Schwierigkeiten, da diese fast mehr von der Art der Verarbeitung beim Walzen und Pressen, als von der Art der Legierung abhängig sind.

Legierungen des Zinks mit Zinn kommen für konstruktive Zwecke nicht, dagegen wohl für die Verwendung als Lagermetall in Betracht. Zinn härtet das Zink nicht, soll aber eine gewisse Zähigkeit ergeben. Der Zusatz wird besonders von Gieren[7]) empfohlen. Wegen der zinnhaltigen Zinklagermetalle sei auf die Tabelle zum Schluß dieses Abschnittes verwiesen. Ein Vorteil für die Verwendung zu Lagermetallen ist der niedrige Schmelzpunkt des Zinns, der eine leichte Herstellung der Legierungen und eine gute Vergießbarkeit gestattet. Die Schwindung einer Legierung aus 79,5 % Zink, 14,5 Zinn, 4,3% Kupfer und 1,7 % Blei gibt Wüst zu 1,02 an.

Für Zinklegierungen für Formgußzwecke sowie für die Preßverarbeitung wurden von verschiedenen Seiten während des Krieges kleine Zusätze von Mangan empfohlen[9]).

Zusätze von Antimon oder auch von Kadmium kommen in Zinklegierungen vor, die für die Verwendung als Lagermetalle bestimmt sind.

Die *Verwendung* der Zinklegierungen hat einen außerordentlichen Aufschwung genommen, als infolge der Knappheit an Kupfer während des Krieges 1914/18 die Ersatzmetalle in immer stärkerem Maße für alle Zwecke herangezogen wurden. Abgesehen von der Verwendung für Kriegszwecke (Herstellung von Zünderkörpern, Führungsbändern für Geschosse usw.) lassen sich folgende Hauptanwendungsgebiete unterscheiden:

a) Legierungen für Lagermetalle. Diese enthalten meist Kupfer und daneben noch andere Metalle, vor allem Zinn. Einige Zusammensetzungen gibt die Tabelle am Schluß dieses Abschnittes. Die Zink-Lagermetalle entsprechen nicht den

Zn	Cu	Sn	Al	Pb			
93	4	3	—	—	—	Legierungen nach Leddel	Lagermetall-Legierungen
91	5	—	4	—	—		
91	6	—	—	3	—	Bidderymetall	
90	7	1,5	—	—	1,5 Sb		
85	4	6	—	4	1 Sb	Glykometall	
85—89	6—8	3—5	—	2,5	—	Saxoniabronze	
87—89	3—5	8	—	—	—	ältere Weissbronze	
85	3—4	11—12	—	—	—	englische Legierung	
88	3,5	6,5	—	2	—	Olpea-Weissbronze	
77—86	4—8	—	—	—	10-15Sb		
80	10	—	—	—	10 Fe	Legierung nach Sorel	
79—81	4—5	15—16	—	—	—	Legierung nach Fenton	
76	7	17	—	—	1,5 Sb		
74	4	7	—	5	9 Sb-1Cd	Glevormetall	
64—66	4—6	30	—	—	—		
63,3	3,3	21,5	—	12	—	während des Krieges bei der Eisenbahn bewährt	
60	—	40	—	—	—		
60	2	38	—	—	—	englische Legierung	
58	3	19	—	17	3 Sb	im Kriege gut bewährt	
55	3,5	20	—	22	—	Aalener Legierung	
99	—	1	—	—	—	für Dichtungsringe	
96	2	—	2	—	—	Avametall	
96	—	—	4	—	—	für Preßmaterial für Geschoßführungsbänder	
93	2	—	5	—	—	desgl. weniger geeignet, (Legierung nach Maß)	
91—93	5—7	—	2—3,5	—	—	sog. Österreicher oder Spandauer Legierung	
93	—	—	3,2	—	3,3 Mg	Gute Gußlegierung nach Eger[10])	
90—92	5—6	—	2—3	—	bis 1 Mn	Goldschmidtsche Weissbronze	
88—91	8—9	—	1—3	—	—	Ehrhardtbronze, auch für Lager	
89	3	6	—	2	—	Letternmetall nach Ehrhardt	
80	20	—	—	—	—	Knopfmetall (Lüdenscheid)	
54—57	46—43	—	—	—	—	Knopfmetall nach Forbes	

normalen Weißmetallen, bei denen harte Kristalle in einer weichen Grundmasse liegen, sondern mehr dem Rotguß, sind aber viel weicher als dieser. Ihre Verwendung beschränkt sich daher auf solche Fälle, wo keine sehr starken oder wechselnden Lagerdrucke auftreten, ferner wo die Umdrehungszahlen gering sind.

b) Für Armaturen im Maschinenbau an Stelle von Rotguß u. dgl. haben sich die Legierungen des Zinks besonders mit Kupfer und Aluminium gut eingeführt, soweit nicht ihre geringe Zähigkeit oder ihr geringer Widerstand gegen den Einfluß von Dampf, Säuren, Laugen die Verwendung verbot.

c) Für physikalische und feinmechanische Instrumente werden ähnliche Legierungen gebraucht, hier ist der Umstand von Vorteil, daß sie keine dem Rosten entsprechenden Erscheinungen zeigen.

d) Sehr umfangreich ist die Verwendung von Zinklegierungen — wieder solchen mit Kupfer bzw. Kupfer und Aluminium — für billigen Kunst- und kunstgewerblichen Guß. Derartige Gegenstände werden naturgemäß häufig mit Überzügen aus Bronze, Messing usw. versehen.

e) Für einige Letternmetalle und andere im Druckereigewerbe verwandte Materialien werden Zinklegierungen gebraucht, jedoch ist diese Anwendung verhältnismäßig selten.

f) Das legierte Preß- und Walz-Zink hat sich noch wenig einführen können, es ist aber zu erwarten, daß es auch noch in höherem Maße im Apparate- und Fahrzeugbau zur Verwendung kommt.

Von den sehr zahlreichen Legierungen des Zinks, die im einzelnen insbesondere während des Krieges vorgeschlagen und zum Teil auch in Gebrauch gekommen sind, werden die wichtigsten in der vorstehenden Tabelle mitgeteilt. In unberechtigter und irreführender Weise sind sie vielfach als „Bronzen“ benannt.

Literatur:

1. E. H. Schulz, Metall und Erz **1916**, 279.
2. E. H. Schulz und M. Wählert, Metall und Erz **1919**, 170.
3. E. H. Schulz und R. Melaun, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Sonderreihe M, Heft 1, S. 38.
4. O. Bauer und Vogel, Mitt. Mat. Prüf. 1916. Internat. Ztschr. f. Metallographie (VIII) 101 (1916).
5. Jares, Ztschr. f. Metallkunde (X) 1 (1919).
6. E. H. Schulz und R. Fiedler, Gießerei-Zeitung **1919**, 17.
7. Gieren, Dissertation 1919, Ztschr. f. Metallkunde (XI) 14 (1919).
8. Wüst, Metallurgie **1909**, 1769.
9. DRP. 396 780 der Maschinenbauanstalt Humboldt, DRP. 301 784 und 301 785 der Firma Goldschmidt, DRP. 295 786 der Allgemeinen Deutschen Metallwerke.
10. Eger, Internat. Ztschr. f. Metallographie **1913**, 29.

VII. Legierungen des Kadmiums und des **Wismuts** kommen im wesentlichen nur in Gemischen mit Blei und Zinn vor, mit denen sie die leichtschmelzbaren Legierungen bilden. Diese sind bei den Legierungen des Bleis und Zinns unter V besprochen worden.

Legierungen des Wismuts mit Zink und Blei werden — ähnlich wie die eigentlichen leichtschmelzbaren Legierungen — zu Sicherheitsverschlüssen für Dampfkessel gebraucht.

E. H. Schulz.

Lehmmörtel s. Steine V, A, 1.
Lehmpatzen s. Steine III, 1.
Lehmpisee s. Steine V, A, 1.
Lehmsteine s. Stein III, 1.
Leichtöl s. Steinkohlenteer 3.
Leichtspat s. Farbstoffe I, 34; Kalziumsulfat.
Leichtstein s. Steine III, 13.

Leim (*Gelatine*): griechisch: κόλλα, lat.: gluten, engl.: glue, franz.: colle, glu.

Das Wort *Gelatine* (lat. gelatum = gefroren) bezeichnet in der deutschen Sprache die mit Wasser eine Gallerte liefernde Handelsware tierischer und pflanzlicher Herkunft (Tier- und Pflanzengelatine), während es in den Fremdsprachen Gallerte bedeutet, aber auch als Bezeichnung für die Handelswaren gebraucht wird. Französisch: colle = roher Leim; bessere, sorgfältiger hergestellte Leimsorten heißen colles fortes und colles-gelatines. Gebrauchsfertige Leimlösung nennt man glu.

In der Technik ist zwischen *Knochenleim* und *Haut- oder Lederleim* zu unterscheiden, engl.: boneglue, size bzw. hide glue oder glue made from leathercuttings, franz.: colle d'osséine und colle de peaux.

Leim und Gelatine zeigen in chemischer und physikalischer Beziehung nur geringe Unterschiede. Deshalb sind sie hier nach ihrem chemisch-physikalischen Verhalten vereint, nach ihren technischen Eigenschaften gesondert behandelt.

Chemisches Verhalten: Leim und Gelatine gehören zur Gruppe der Eiweißstoffe und zur Untergruppe der Albuminoide. Diese Untergruppe zerfällt wieder in drei Arten: 1. das Keratin (Hornstoff), der Haupt-

bestandteil der Epidermis, der Haare, Wolle, Nägel, Hufe, Hörner, Federn, 2. das Elastin, das elastische Gewebe der Bänder, Muskelscheiden bei den höheren Tieren, und 3. das Kollagen, das den Hauptbestandteil des Binde-, Knochen- und Knorpelgewebes bildet (s. a. Eiweißstoffe).

Das Kollagen geht bei *Einwirkung siedenden Wassers* in Glutin über, und dieses heißt in der Technik in weniger zersetztem (abgebautem) Zustande Gelatine, in stärker zersetztem Leim. Man faßt (ob mit Recht, steht wohl noch dahin) den Übergang von Kollagen in Glutin als Hydratation (Wasseraufnahme) auf, während bei der weiteren Verarbeitung des Glutins auf Gelatine und Leim Hydrolyse (Spaltung) des Glutinmolekuls in Gelatosen stattfindet, d. s. Gemenge von unverändertem Glutin mit den nicht mehr gelatinierenden Abbauprodukten, oder auch in Einzelmolekule oder kleinere Molekulaggregate zerfallene Teilstücke der großen Molekulaggregate des Glutins. Diese als Bausteine der Eiweißstoffe zu bezeichnenden Produkte sind bei dem — abgesehen von den Protaminen — in dieser Hinsicht am besten charakterisierten Glutin nach Skraup und Bichlers Untersuchungen[1]) Glykokoll („Leimsüß"), Glutaminsäure, Leucin, α-Pyrrolidinkarbonsäure (Prolin), Oxypyrrolidinkarbonsäure, Phenylalanin und eine Reihe anderer Aminosäuren, also die gleichen Spaltungsprodukte wie beim Eiweiß, aber kein Tyrosin und Tryptophan, und bei Fäulniseinwirkung kein Tyrosin, Indol und Skatol. Aus Fischhaut gewonnener Leim liefert viel mehr Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Glutamin- und Asparaginsäure als der Knochenleim.

Bei der trockenen Destillation liefert Glutin Pyrrol und Pyridinbasen. *Die Oxydation* des Glutins mittels Permanganat führt nach Zickgraf[2]) zur Abspaltung von Guanidin. Seemann[3]) hat als Hauptprodukt der Oxydation Oxaluramid erhalten, das vermutlich aus einer Kombination des Arginins mit einer anderen Aminosäure hervorgeht. Die Bildung von Prolin (α-Pyrrolidinkarbonsäure) bei der Hydrolyse von Glutin mit Baryt führt nach Emil Fischer und R. Buchner[4]) zu der Annahme, daß das Prolin aus Glutin und *aus anderen Proteinen* primär entsteht, denn die etwa in Betracht zu ziehende α-Amino-o-oxyvaleriansäure liefert mit Baryt kein Prolin. Die Untersuchung des bei der tryptischen Verdauung des Glutins auftretenden Prolylglyzinanhydrids hat Levene[5]) zu der gleichen Annahme geführt. Das methylierte Glutin — die reinste Gelatine enthält bereits Methoxyl und Stickstoffmethyl — liefert nach Skraup und R. Böttcher[6]) bei der Hydrolyse nur sehr wenig Glutaminsäure, die mithin vor dem bei der Methylierung sich abspielenden chemischen Eingriff im Glutin weniger geschützt zu sein scheint als im Kasein.

Die folgenden, für die *Zusammensetzung des Leimes* angegebenen Zahlen können natürlich nur beschränkten Wert beanspruchen: Glykokoll: 16,5 %, Arginin: 7,6 %, Prolin: 5,2 %, Leucin: 2,1 %, Glutaminsäure: 0,9 %, Alanin: 0,8 %, Asparaginsäure: 0,6 %, Histidin: 0,4 %.

Über den Chemismus der *Umwandlung des Kollagens* in Glutin herrscht noch immer Unklarheit, insbesondere harrt die Frage der Beantwortung, ob bei der Hydratation des Kollagens eine Molekulverkettung stattfindet, so daß also die Molekulkomplexe des Glutins viel größer waren als die des Kollagens. Die *Thiohydratation* des Glutins, d. h. die Angliederung von Schwefelwasserstoff bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien, hat Ssadikow[7]) in der Anschauung bestärkt, daß die Glutinierung, also die Überführung des Kollagens in Glutin, keine einfache Auflockerung des Kollagenmolekuls ist, sondern daß auch eine Kondensation der Seitenketten stattfindet, daß also die Struktur des Kollagenmolekuls von der des Glutinmolekuls wesentlich verschieden ist. Dazu sei bemerkt, daß nach den Angaben der Praktiker der Leimindustrie nur die getrocknete, nicht aber die frische Haut bei der Behandlung mit siedendem Wasser Glutin liefert; die frische Haut liefert eine nicht gelatinierende Albuminoidlösung. Das Kollagen der Knochen scheint sich in dieser Hinsicht anders zu verhalten. Über die mit dem Albuminoid der Haut während des Trockenvorganges vor sich gehende Umwandlung ist aber nichts bekannt. Jedenfalls bedürfen diese Angaben noch sehr der wissenschaftlichen Bestätigung und Begründung.

Die in den permanenten, d. h. im Verlaufe des Alterns nicht verknöchernden Knorpeln enthaltene kollagenähnliche Substanz, die man als selbständiges Albuminoid angesehen und mit dem Namen *Chondrogen* belegt hat, ist nach Mörners, von Trotmann[8]) bestätigter Ansicht ein Gemenge von Kollagen und dem zusammengesetzten Eiweißstoffe (Proteid) Mucin, das man seinerseits wieder als eine Verbindung von Eiweiß mit einem Kohlehydrat aufzufassen hat. Das Chondrogen, bzw. das aus diesem durch Einwirkung siedenden Wassers entstehende Chondrin besteht zu etwa 65 % aus Glutin und 35 % aus Mucin; vom technischen Standpunkte aus ist es im Vergleich zum Glutin als minderwertig zu be-

zeichnen, da sein Mucingehalt die wertvollen Eigenschaften des Leimes ungünstig beeinflußt.

Hinsichtlich der *Elementaren Zusammensetzung* des Glutins sei folgendes bemerkt: Man hat für die Eiweißstoffe die Grenzzahlen aufgestellt:

Kohlenstoff	Sauerstoff	Stickstoff
50—55 %	19—24 %	15—17,6 %

Wasserstoff	Schwefel
6,5—7,3 %	0,3—2,4 %

Das Kollagen bzw. Glutin gehört zu den innerhalb dieser Grenzen kohlenstoffarmen und an Sauerstoff und Stickstoff reichen Eiweißstoffen. Als mittlere Zusammensetzung wird angegeben:

Kohlenstoff	Sauerstoff und Schwefel
50,3 %	25,0 %

Stickstoff	Wasserstoff
18,0 %	6,7 %

Die Sauerstoff- und Stickstoffzahl ist vermutlich etwas zu hoch. Eine *chemische Formel* läßt sich bis jetzt für das Kollagen, wie überhaupt für die Eiweißstoffe nicht aufstellen, da man die Molekulgröße nicht zu bestimmen vermag. Bei einem Schwefelgehalt der Eiweißstoffe von 1 % und unter der Annahme, daß im Eiweißmolekul 1 Atom Schwefel vorhanden ist, würde das Molekulargewicht 3200 betragen. Aus dem Eisengehalte des Hämoglobins würde sich gar ein Molekulargewicht von 12500 berechnen, und es ist auch aus anderen Gründen wahrscheinlich, daß diese Zahl der Wahrheit viel näher kommt, als die aus dem Schwefelgehalt berechnete kleinere. Für das Molekulargewicht des Glutins, bzw. der Gelatine, hat man eine wesentlich kleinere Zahl, nämlich etwa 840, gefunden.

Nach Bugges und Mehlers[9]) Messungen der Steighöhe von Gelatinelösungen im Osmometer bewegt sich die *Molekulaggregatgröße* der Gelatine innerhalb der Grenzen 5000 und 18000, so daß, wenn das Molekulargewicht der Gelatine zu 840 angenommen wird, die Molekulaggregate guter Gelatine 10—15 Molekule enthalten würden.

Die Zahl der theoretisch möglichen, in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander verschiedenen Eiweißkörper ist so ungeheuer groß, daß der Annahme, jedes lebende Einzelwesen, das ja von jedem anderen verschieden ist, besitze sein nur ihm eigentümliches Eiweiß, nichts im Wege steht. Demnach würde man letzten Endes auch nicht von der chemischen Zusammensetzung des Kollagens im allgemeinen, sondern nur von der des einem bestimmten lebenden Einzelwesen eigentümlichen Kollagens reden können. Es handelt sich hier aber um Unterschiede, die für die Technik bedeutungslos sind.

Physikalisches und physikalisch-chemisches Verhalten der Lösungen und Gallerten. *Glutin* bzw. *Gelatine* und *Leim* gehören zu den Kolloiden, und zwar zu den *reversibeln Emulsionskolloiden*, d. h. sie bilden solche kolloide Lösungen, deren disperse Phase flüssig ist. Als charakteristische Merkmale dieser Emulsionskolloide sind zu nennen: Große innere Reibung (Viskosität), die schon durch eine geringe Konzentrationszunahme stark erhöht wird, während bei Temperaturerhöhung das Gegenteil der Fall ist (so sinkt z. B. die Viskosität einer Gelatinelösung bei Erhöhung der Temperatur von 21 auf 31° um etwa 1000 %); ferner der Mangel elektrischer, nur schwache kataphoretische Erscheinungen, Fähigkeit zur Gelatinierung und Quellung, Koagulation nur auf Zusatz von Salzen in größerer Konzentration, Schaumbildungsvermögen, im ultramikroskopischen Gesichtsfelde nur eine allgemeine Erhellung und nur seltenes Vorkommen leuchtender Teilchen.

Die Gelatine- und Leimlösungen erfahren durch Temperaturwechsel reversible Zustandsänderungen, d. h. sie erstarren bei einer gegebenen Konzentration und bei einem entsprechenden niederen Temperaturgrade zu einer als halbfestes „Gel" bezeichneten, Gallerte, die sich beim Erwärmen wieder verflüssigt. In Gegenwart verschiedener neutraler Salze löst sich Gelatine in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar wirken die Salze zweiwertiger Metalle stärker als die einwertiger, Nitrate stärker als Chloride. In Gegenwart von Elektrolyten (z. B. Nitraten) löst sich die Gelatine in Gemischen gewisser Nichtelektrolyte (z. B. Alkohol, Azeton) mit Wasser.

Das Aufsaugungsvermögen der Gelatine für Wasser, der reversible Quellungsvorgang, findet unter Wärmeentwicklung und anfänglich starker Druckwirkung statt. Die durch Dialyse und Behandlung im elektrischen Felde völlig entmineralisierte Gelatine ist nach Dhéré und Gorgolewski[10]), im Gegensatz zu der noch Spuren von Mineralstoffen enthaltenden elektronegativ und erstarrt nicht so leicht wie diese. In sehr verdünnten Säuren quillt nach H. R. Procters[11]) Versuchen Gelatine viel stärker als in Wasser; in starken Säuren kommt es viel früher zu einem Quellungsmaximum, fügt man dann ein Neutralsalz hinzu, so läßt sich die Dehydrierung (Wasserentziehung) bis zur Bildung einer festen hornartigen Masse treiben. Die von der gequollenen Gelatine adsorbierte Säuremenge ist immer größer,

als dem Säuregehalt der von der Gelatine adsorbierten wäßrigen Lösung entspricht. Bei der Einwirkung starker Säuren wird die Ionisation eines Teiles der von Gelatine adsorbierten Säure beträchtlich herabgesetzt im Vergleich zu der der freien Säure. In neutraler Lösung steigern die Neutralsalze die Quellung, in saurer Lösung bewirken die Salze eine beträchtliche Entquellung und die Adsorption des Salzes an die Gelatine wird nun negativ. Das *Aufsaugvermögen der Gelatine* für Wasser wird nach Meisling[12]) durch Belichtung stark vermindert; es findet infolge der Bildung von Formaldehyd eine Aufschwellung und Härtung statt. Ähnlich dem Lichte, bzw. dem Formaldehyd wirken Chromsäure, Bichromate und Chromalaun. Überläßt man Gelatinelösungen (Gelatinsole) bei Zimmertemperatur einige Zeit sich selbst, so macht sich die Änderung einer Reihe ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften, z. B. der Viskosität, des Trübungsgrades, der Oberflächenspannung, der optischen Aktivität bemerkbar. Viskosität und optische Aktivität erfahren eine Zunahme, bis zu einem Maximalwert, der um so schneller erreicht wird, je niedriger die Temperatur ist. Bei Temperaturen über 25° ist eine Zunahme kaum bemerklich. Ebenfalls läßt sich eine als „Multirotation" bezeichnete Veränderung der optischen Aktivität nicht an Gelatinelösungen wahrnehmen, die durch längere Einwirkung erhöhter Temperatur einen teilweisen Abbau des Gelatinemolekuls erlitten haben; man hat die teilweise abgebaute, nicht mehr gelatinierende, gelatosehaltige Gelatine auch als *β-Gelatine* bezeichnet. Naheres hierüber teilt Wo. Ostwald[13]) mit. Nach S. Lewites[14]) wird die Geschwindigkeit des Gelatinierens von Gelatinelösungen verzögert durch Zusatz von Chloriden, Chloraten, Nitraten, Rhodanaten, Erdalkalisalzen der Ameisen- und Essigsäure, Alkalisalzen der Benzoë-, Salizyl-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, dagegen beschleunigt in Gegenwart von Sulfaten, Phosphaten, Oxalaten, Bernsteinsäuresalzen, Alkalisalzen der Wein- und Zitronensäure. Ferner wirken verzögernd Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol, während Methylalkohol gleich den Zuckerarten beschleunigend wirkt. Körper, die verzögernd wirken, erniedrigen auch die Gelatinierungstemperatur, während die beschleunigend wirkenden sie erhöhen. Chlor zerstört das Glutin, Javellesche Lauge und Brom führen es in den unlöslichen Zustand über, Jod bleibt wirkungslos.

Physiologisches Verhalten. Die spezifischen Funktionen des Eiweißes im Organismus vermag das Glutin nicht auszuüben. Nach Kaufmann[15]) läßt sich ein Fünftel des Eiweißbedarfes durch Gelatine ersetzen und durch Zugabe gewisser aromatischer Aminosäuren, eben der in dem Glutinmolekel fehlenden Bauelemente des Eiweißes, diesem die Gelatine nahezu ebenbürtig machen. Rona und W. Müller[16]) haben dagegen den Nachweis geführt, daß die Unfahigkeit des Leimes, Eiweiß als Nährstoff *voll* zu ersetzen, nicht dem Fehlen gewisser konstanter Abbauprodukte des Eiweißes, wie Tyrosin und Tryptophan zuzuschreiben ist. Kraus[17]) empfiehlt die Gelatine als eiweißsparendes Nährmittel.

Von Wichtigkeit für die Beantwortung mancher physiologischer Fragen ist das von M. H. Fischer und A. Sykes[18]) studierte Verhalten gewisser Nichtelektrolyte, wie Saccharose, Lävulose, Dextrose, Methylakohol, Propylalkohol, Propylenglykol, Azeton auf das Quellungsvermögen der Gelatine. Die genannten Stoffe wirken sämtlich quellungsvermindernd, und im Gegensatze zu dem Verhalten der Elektrolyte wächst ihre Wirkung mit der in Wirksamkeit tretenden Menge.

Technisches Verhalten. Um das technische Verhalten der Gelatine und des Leimes, d. h. die Beziehungen ihres chemischen und physikalischen Verhaltens zur Technik der Leimindustrie verständlich zu machen, bedarf es einer kurzen Schilderung der *Herstellung* dieser Fabrikate.

Als Rohmaterial der *Leimindustrie* kommen drei Gruppen tierischer Abfallstoffe in Betracht: 1. Haut- und Lederabfälle, 2. Knochen aller Art, 3. Fischabfälle. Als einzelne Phasen des Fabrikationsganges sind zu nennen: a) *Vorbehandlung* des Rohmaterials (Reinigung und Kalkung der Häute, Reinigung, Zerkleinerung, Entfettung und Entmineralisierung der Knochen); b) *Herstellung der Leimbrühe* (Verflüchtigung stinkender Fäulnisprodukte im Dampfstrome, kurze Einwirkung schwach gespannten Dampfes zur Umwandlung des Kollagens in Glutin, längere Einwirkung heißen Wassers zur Lösung des Glutins); c) *Klärung* (durch Filtration oder durch Fällungsmittel) und *Bleichung* (durch schweflige Säure) der Leimbrühe; d) *Eindickung* der Leimbrühe bei möglichst niedriger Temperatur, (also am besten unter vermindertem Luftdruck), e) *Überführung* der eingedickten Brühe in eine halbfeste *Gallerte* unter Kühlung mit kalter Luft; f) maschinelle *Zerschneidung* der Gallerte in Blöcke; g) *Trocknung* der Blöcke (bei möglichst niederer Temperatur durch Zuführung temperierter trockener Luft).

In bestens eingerichteten Leimfabriken werden fast alle diese Operationen im kon-

tinuierlichen, systematisch arbeitenden Betrieb unter Benutzung von Batterie-(Kolonnen-)apparaten durchgeführt. Vielerorts ist allerdings dieser Idealzustand der Leimfabrikation einstweilen noch nicht verwirklicht. Was die Apparatur betrifft, so werden zur Herstellung der Leimbrühe die der Autoklaven-(Dampffässer-)batterie von Heinr. Schirm in Leipzig-Plagwitz gegebene Ausführungsform, für die Filtration die Union-Schalenfilter der Unionwerke AG. in Mannheim, für die Eindickung der Kestnersche Vierkörpervakuumverdampfer der Sudenburger Maschinenfabrik AG. in Magdeburg, für die Trocknung R. Honnegers Aluminiumgeflechthorden (DGM. Nr. 477691) und für die Herstellung von Gelatinefolien der von Schill und Seilacher in Stuttgart gebaute Apparat mit langsam rotierendem Aluminiumbande empfohlen, allerdings z. T. nicht widerspruchslos.

Die Herstellung der Gelatine unterscheidet sich von der des Leimes in erster Linie dadurch, daß alle Operationen, die Sichtung und Reinigung des Rohmaterials, die Entfettung und Entmineralisierung der Knochen, besonders aber die Umwandlung des Kollagens in Glutin und die Eindickung der Glutinlösung mit besonderer Sorgfalt und — was die letztgenannte Operation betrifft — unter Innehaltung möglichst niederer Temperaturen vorgenommen werden. Die Sache verhält sich nämlich folgendermaßen: je höher der Glutingehalt der Gelatine, je geringer mithin ihr Gehalt an Abbauprodukten bzw. Gelatosen ist, desto größer ist ihr Quellungsvermögen, das ihren Wert in erster Linie bestimmt. Andererseits fordert man für gewisse Verwendungszwecke völlige Farblosigkeit, daher muß auch der Bleichung große Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Beim Leim liegen die Verhältnisse wesentlich anders; die in dieser Richtung angestellten Versuche — wissenschaftlich völlig klargelegt ist die Frage nicht, da bis jetzt eine einwandfreie Methode zur Bestimmung der Klebkraft des Leimes fehlt — deuten darauf hin, daß eine Leimlösung, die teilweise abgebautes, gelatosehaltiges Glutin enthält, also aus einem Gemenge von Glutin und Gelatose, bzw. Abbauprodukten des Glutins in bestimmtem Mischungsverhältnis besteht, die größte Klebkraft besitzt. Durch einen höheren Gehalt an Glutin wird die Klebkraft ebenso ungünstig beeinflußt, wie durch einen solchen an Gelatose. Bestimmte Angaben über das günstigste, das Maximum der Klebkraft bedingende Mischungsverhältnis liegen nicht vor. Jedenfalls ist bei der Herstellung und Eindickung der auf Leim zu verarbeitenden Brühe (Glutinlösung) die Gefahr, das Fabrikat durch die Einwirkung zu hoher Temperatur zu schädigen, wesentlich geringer, als bei der Erzeugung von Gelatine. Interessante Ergebnisse hat L. Arisz[19]) bei seinen Versuchen über die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Glutinlösung erhalten. Danach sinkt deren Viskosität bei 95° innerhalb 30 Minuten um 8%, bei 75° nur um 1% ihres ursprünglichen Wertes. Bei 65° ist auch innerhalb eines längeren Zeitraumes überhaupt keine Änderung wahrzunehmen. Man soll demnach, wie es bei der Kestnerschen Apparatur der Fall ist, die einzudickende Leimbrühe nur möglichst kurze Zeit einer Temperatur von 70—75° aussetzen.

Zur Erklärung des eigenartigen Verhaltens, daß die im gequollenen Zustand befindlichen Leimblöcke im Verlaufe des Trockenvorganges zeigen, geht man von der Anschauung aus, daß das Glutin eine wabenartige Struktur besitzt. Bei schneller Trocknung bildet sich eine äußere Trockenhaut, die dem aus dem Innern des Leimblockes nachdringenden Wasser den Weg verlegt. Bei der in der Leimindustrie allgemein üblichen langsamen Trocknung vermag das Wasser aus dem Innern in dem Maße nachzufolgen, in dem es an der Oberfläche verdunstet. Schließlich bei sehr langsamer Trocknung verengen sich die Wabenräume so sehr, daß der Dampfdruck des Wassers nicht mehr ausreicht, den durch die Kapillarkraft ausgeübten Widerstand zu überwinden. Es tritt dies ein, wenn der Wassergehalt des Leims auf 7—8% gesunken ist. Die Temperatur der den Trocknungskanal durchströmenden Luft soll 25° nicht überschreiten. der durchschnittliche Wassergehalt der fertig getrockneten Leimtafel betragt 12—15%. Die Wahrnehmung, daß bei erhöhter elektrischer Erregung der Atmosphäre (Gewitterluft) häufig ein Zerfließen der Gallertblöcke sich bemerkbar zu machen beginnt, hat zu der Ansicht geführt, daß hier der erhöhte Ozongehalt der Luft eine Rolle spiele; wahrscheinlicher ist, daß der bei einem derartigen Witterungszustande meistens vorhandene hohe Feuchtigkeitsgehalt der Luft ungünstig einwirkt, indem infolge einer Verlangsamung des Trockenvorganges den Bakterien Gelegenheit geboten wird, ihre zersetzende Tätigkeit zu entfalten.

Das nebenstehende Schema gibt einen Überblick über die Haupt- und Nebenprodukte der Leimfabrikation.

Die Beschaffenheit der Handelsware. Die Gelatine kommt meistens in Form sehr dünner Tafeln oder Blätter, aber auch als

grobes Pulver in den Handel. Man unterscheidet je nach der Farbe Speisegelatine, technische oder Industriegelatine und Gelatineleim, und innerhalb dieser Gruppenbezeichnung wieder eine Reihe von Sorten, von deren bester 480, von deren geringstwertiger 140 bis 180 Blätter 1 kg wiegen. Hat die Gelatine nach der Bleichung einen gelblichen Farbton behalten, so pflegt man sie rot zu färben, weil die farblose und rote Gelatine beliebter ist als die gelbliche, trotzdem wahrscheinlich der Bleichungsvorgang, weil er zur Spaltung, zum Abbau des Glutinmolekuls beiträgt, eine ihrer wichtigsten, vornehmlich ihren Gebrauchswert bestimmenden Eigenschaften, ihr Quellungsvermögen, ungünstig beeinflußt. Allerdings beseitigen andererseits die Bleichmittel auch gewisse, auf die Geruchs- und Geschmacksnerven unangenehm wirkende Verunreinigungen.

Den Leim bringt man vorwiegend in der Form durchscheinender, harter, hornartiger Tafeln von splitterigem Bruch in den Handel, seltener als Pulver oder als Gallerte. Die Handelsform der besseren Leimsorten ist fast stets die Tafel, Leimpulver oder -gallerte sind meistens geringwertig, zudem bezahlt man in der Gallertform den Leim häufig viel zu hoch. Die Farbe der Tafeln schwankt zwischen dunkelbraun und hellgelb je nach dem Verunreinigungsgrade des Rohmaterials und der Intensität der Bleichung. Man bringt auch undurchsichtigen, mit Mineralstoffen, wie Schwerspat u. dgl. versetzten Leim auf den Markt, dessen weißliches, knochenähnliches Äußere einen gefälligeren Eindruck macht als die bräunlichen Tafeln.

Es gibt im Handel zwar zahlreiche *Leimsorten*, aber ihre Charakterisierung leidet an großer Unbestimmtheit. Zunächst werden drei Gruppen unterschieden: *Leder-* oder *Hautleim*, *Knochenleim* und *Mischleim*. Im allgemeinen — nicht immer — zeigt sich der Lederleim dem Knochenleim an Güte überlegen. Mischleim ist stets minderwertig, da nur geringwertiges Fabrikat unter diesem euphemistischen Namen verkauft wird. Zudem zeigt der Mischleim bei gleichteiligem Gemisch besseren und schlechteren Fabrikates in weit höherem Maße die Eigenschaften des letzteren, als die des ersteren. Die sonst im Handel gängigen Bezeichnungen, wie *Tischlerleim* (ursprünglich Lederleim), *Kölner Fassonleim* (kurze, dicke braune Tafeln), *Russischer Leim* (schmutzigweiße mit Schwerspat, Kalk, Zinkoxyd usw. undurchsichtig gemachte Tafeln), *Französischer Leim* (hellgelbe dünne quadratische Tafeln), *Patentleim* (bester Knochenleim in keine Netzeindrücke zeigenden Tafeln), *Appretur-* und *Pergamentleim* (Lederleim), *Kartonnageleim* (soll hellfarbig und völlig fettfrei sein), *Vergolderleim* (der beste stark gebleichte Lederleim, soll völlig säurefrei sein), *Pariser Leim* (für die Hutfabrikation, braune weiche Tafeln reich an Abbauprodukten des Glutins, da man ihn absichtlich sehr lange erhöhter Temperatur aussetzt), bieten nur wenig Gewähr für die Güte und den besonderen Anforderungen genügende Beschaffenheit des Fabrikates.

I. Leim aus Hautabfällen.

Gelatine, Leim. — Fett, Kochrückstandabfall (Dünger).

II. Leim aus Knochen.

a) nach dem Dämpfverfahren:

Leim. — Fett, Poliermehl, Knochenmehl.

b) nach dem Säureverfahren:

Ossein. — Fett, Präzipitat (Dikalziumphosphat) („Futterkalk").

Speisegelatine, Industriegelatine, Gelatineleim. — Kochrückstandabfall (Dünger).

Die aus Leim hergestellten, die Bezeichnung „Leim“ tragenden Präparate, wie *Mundleim* (gezuckerter Leim), *Diamantleim* (Diamantkitt, aus Hausenblase und Harzen bestehend), *Flüssiger Leim*, brauchen nur kurz erwähnt zu werden. Bezüglich des letzteren sei bemerkt, daß es sich bei seiner Herstellung um eine in bestimmten Grenzen gehaltene Spaltung des Glutinmolekuls handelt, die sich sowohl auf chemischem (Hydrolyse), wie auch auf physikalischem Wege (durch längere Einwirkung erhöhter Temperatur) erreichen läßt. An, übrigens keineswegs immer einwandfreien, Vorschriften zur Herstellung „*flüssigen Leimes*“ ist kein Mangel. Man bedient sich z. B. als Verflussigungsmittel der *Essigsäure* (10 g Leim, 20 g Wasser, 3 g Eisessig), der *Salpetersäure* (10 g Leim, 20 g Wasser, 1 g Salpetersaure, spez. Gew. 1,32), des *Ätznatrons* (10 g Leim, 20 g Wasser, 1 g Ätznatron), des *Ätzkalkes* (10 g Leim, 20 g Wasser, 2 g Ätzkalk), des *Zuckerkalkes* (10 g Leim, 40 g Zuckerkalklösung, enthaltend 20 g Zuckerkalk), des *Chlorkalziums* (10 g Leim, 20 g Wasser, 5 g Chlorkalzium), des *Kalziumnitrates* (10 g Leim, 20 g Wasser, 5 g Kalziumnitrat). Fr. Supf empfiehlt (D.R.P. 212 346, vgl. Chem. Ztg. Repert. 1909 S. 460) die Salze organischer Sulfosäuren (10 g Leim, 10 g Wasser, 3 g naphthalinsulfosaures Natron). Auch ohne Zuhilfenahme von Chemikalien, lediglich durch Einwirkung erhöhter Temperatur (ca. 110 bis 120°, also unter Druck) auf Leimlösung läßt sich „*flüssiger Leim*“ herstellen, indessen ist die erforderliche genaue Innehaltung der die Gewinnung eines brauchbaren Präparates gewährleistenden Bedingungen schwierig.

Schwefelleim (DRP. 192344) erhält man durch Behandlung des Leimes mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkalien.

Als Fischleim bezeichnet man sowohl den aus Fischabfällen hergestellten gewöhnlichen Leim, wie auch das unter dem Namen *Hausenblase* bekannte vorzügliche Klebmittel, das aus der Schwimmblase verschiedener Fischarten nach Entfernung der äußeren Muskelhaut und der inneren Silberhaut gewonnen wird und — je nach seiner Formung — als Blätter-, Bücher-, Zungen-, Bänder-, Klammern-, Ringel-, Fadenhausenblase in den Handel gebracht wird.

An *Leim-Ersatzstoffen* ist kein Mangel. Hier seien nur erwähnt die zahlreichen *Pflanzenleime* (*Naturleim, Sichelleim, Neuleim, Malerleim*), die zumeist aus aufgeschlossener Stärke und Harzseife bestehen, ferner *Harzleim* (Kolophonium und Alkali), *Japanleim* (Mispelsaft), *Kleberleim, Eiweißleim, Kaseinleim* (Kasein und Borax oder Kalk), „Glutin“ (Kasein und wolframsaures Natron) usw. Neuerdings wird als *Leimersatz* eine Mischung von aufgeschlossener Stärke, Ätznatron und essigsaurem Blei (also ein giftiger Leim) empfohlen (V. St. Am. Pat. 1 198 100). Der hauptsachliche Ersatzstoff für Gelatine ist Agar-Agar (Pflanzen-, chinesische oder japanische Gelatine).

Verwendung. Als wichtigste Verwendungsgebiete der *Gelatine* sind anzuführen die *Küche*, die *Kellerwirtschaft*, die *Lichtdruck-* und *Vervielfältigungsindustrien*, die *Pharmazie*. Von der Speisegelatine verlangt man vorzügliche Quellkraft (Gallertfestigkeit), also hohen Gehalt an (unzersetztem) Glutin, sowie völliges Fehlen von Zersetzungsprodukten oder Fremdstoffen, die unangenehm auf die Geruchs- und Geschmacksnerven wirken. Geringere Anforderungen, zumal hinsichtlich der Quellkraft und der Farbe stellt man an die *Klärgelatine*, an deren Stelle man daher auch vielfach die besten, nur schwach riechenden Lederleimsorten benutzt.

Photographische Gelatine soll völlig neutral, farb- und geruchlos sein, sie darf weder Fett, noch solche anorganische und organische Stoffe enthalten, die auf Silbersalze reduzierend einwirken Auch an ihre Quellkraft stellt man hohe Anforderungen. Sehr gefürchtet sind die wohl meistens durch einen Fettgehalt der Gelatine verursachten sog. „Kometen“, helle Punkte mit verschwommenen Konturen, weshalb auf die Entfettung des Rohmaterials, aber auch auf das Auswaschen der Gelatine mittels Diffusion und die Klärung der Lösung durch Eiweißzusatz größte Sorgfalt zu verwenden ist. In der photographischen Praxis unterscheidet man drei Gelatinesorten, harte, mittelharte und weiche, je nach dem Erstarrungspunkte der Lösungen. Die harte Sorte besitzt die geringste Quellkraft und liefert Emulsionen die sich schwer entwickeln lassen und dünne Matrizen geben. Der photographische Kohledruck, der Woodburydruck und die Kollotype machen von der Eigenschaft der Gelatine Anwendung, bei Gegenwart von Chromaten und Einwirkung des Sonnenlichtes unlöslich im Wasser zu werden. Die durch Zusatz von Formaldehyd unlöslich gewordene „*Formogelatine*“ dient zur Herstellung photographischer Films als Ersatz der Zelluloidfolien. In der Pharmazie spielen die zur Aufnahme von Arzneimitteln dienenden, die Dosierung erleichternden und die Reizung der Geschmacksnerven ausscheidenden Gelatinekapseln eine bedeutsame Rolle. Ferner benutzt man die Gelatine zur Herstellung

von Arzneimitteln, z. B. des Nährpräparates „*Gluton*“ und des aus Formogelatine bestehenden Wundheilmittels „*Glutol*“ oder „*Glutoform*“ (s. Desinfektionsmittel).

Außerordentlich vielseitig ist die *Verwendung des Leimes*. Hier seien nur kurz aufgeführt die *Tischlerei und Möbelfabrikation*, die *Anstreicherei*, die *Appreturindustrie*, die *Hutmacherei*, die *Kartonnagefabrikation*, die Herstellung der *plastischen* und *elastischen Massen* wie der *Stuck*- und *Schmirgelfabrikate*, die *Goldleistenfabrikation*, die *Faßverleimung* (Fässerdichtung). Während bei der Mehrzahl der Verwendungsarten die Klebkraft die bedeutsamste Rolle spielt, wird in anderen Fällen, vor allem bei der Faßverleimung, deren Zweck ja die Auskleidung der inneren Faßwandung mit einer dichtenden Leimschicht ist, und bei der Herstellung plastischer und elastischer Massen auf die im Schmelzpunkte ihren Ausdruck findende Festigkeit der Gallerte das Hauptgewicht gelegt. Zur Herstellung von Anstrichfarben (Tüncherei) benutzt man meistens die wohlfeilen Leimsorten, da an Klebkraft, Gallertfestigkeit, Säure- und Fettgehalt usw. keine besondere Ansprüche gestellt worden. W. Ostwald empfiehlt eine aus Leimlösung, Öl und Chloralhydrat hergestellte Leimtempera. Für die Zwecke der Appretur, namentlich in der Seidenweberei, bevorzugt man den aus Hasenfell hergestellten *Hasenleim*, da dieser besonderen Glanz verleihen soll. Von sonstigen Anforderungen an die Beschaffenheit des Leims seien genannt: möglichst geringer Gehalt an Fettstoffen, Abwesenheit von Säuren und stinkenden Zersetzungsstoffen, möglichst geringe Neigung der Leimlösung zur Schaumbildung. So darf z. B. der für die Zwecke der Reproduktionstechnik verwendete Leim höchstens Spuren von Fettstoffen enthalten und nur geringe Neigung zur Bildung eines Schaumes zeigen. Andererseits kommt es bei dem in der Stuck- und Goldleistenfabrikation benutzten Leim in erster Linie darauf an, daß er säurefrei sei, da sich sonst leicht aus anwesenden Karbonaten Kohlensäure entwickelt, so daß Bläschenbildung auftritt.

Schließlich noch eine Bemerkung über die *Behandlung der Leimlösungen*. Die fast ausnahmslos unsachverständigen Verbraucher behandeln den Leim wie einen nahezu unveränderlichen Körper; sie setzen die Leimlösung ungezählte Male erhöhter Temperatur aus, ohne zu wissen oder zu bedenken, daß bei jedem Male ein wenn auch nur beschränkter Abbau des Glutinmolekuls oder eines Teiles der Glutinmolekule stattfindet. Auf diese Weise wird dann das für das Maximum der Klebkraft gültige Mischungsverhältnis zwischen Glutin und Gelatosen (Abbauprodukten) allmählich verschoben, so daß bei oftmaligem Wiedererhitzen der in Gebrauch stehenden Leimlösung auch bei Zugabe frischen Leimes ein Gemisch erhalten wird, dessen Klebkraft sich als ungenügend erweist. Die Techniker und Praktiker der Leimindustrie haben diesen, nun auch wissenschaftlich klargestellten Mißstand schon längst erkannt.

Prüfung: Die chemische und physikalische Wertbestimmung der Gelatine und des Leimes hat dank der wissenschaftlichen Erforschung des in Betracht zu ziehenden Verhaltens dieser Fabrikate in den letzten Jahrzehnten erhöhte Bedeutung gewonnen. Von den in Vorschlag gebrachten zahlreichen Verfahren zur Bestimmung des Glutingehaltes der Leimfabrikate auf chemischem Wege — Fällung des Glutins mittels Tannin nach Gräger, Gantter[20]), A. Müller[21]), mittels Alkohol nach Stelling[22]), Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Noffat, der verschiedenen Gruppen von Stickstoffverbindungen nach Trotman u. Hackford[23]) sowie nach Halla[24]), Trennung der Umwandlungsprodukte des Glutins bei der Behandlung des Leimes mit 8%iger alkoholischer Natronlösung von den Oxysäuren und Fettsäuren nach Fahrion[25]) — scheint keine einzige die auf sie gesetzten Erwartungen erfüllt zu haben.

Das gleiche gilt von der Mehrzahl der zur unmittelbaren Bestimmung der Kleb- und Quellkraft in Vorschlag gebrachten physikalischen Prüfungsverfahren. Hier seien nur die von M. Horn, Falter & Sohn, Kißling und der Kgl. Artilleriewerkstatt[26]) in Spandau konstruierten Apparate zur Ermittlung der Klebkraft, die Bestimmung des Aufsaugungsvermögens für Wasser nach Schattenmann[27]), des Gelatinierungsvermögens nach John, Lipowitz, der Rheinischen Patent-Leim- und Gelatine-Industriegesellschaft in Hamborn[28]) und des Königl. Materialprüfungsamtes in Großlichterfelde[29]) als allgemeiner Wertschätzung nicht teilhaftig gewordene Vorschläge erwähnt.

Größeren Beifalls erfreuen sich die Verfahren zur Bestimmung der Viskosität von Leimlösungen nach Fels[30]), des Schmelzpunktes der Leimgallerte nach Kißling[31]) und anscheinend auch der Ermittlung der Zugfestigkeit des mit der zu prüfenden Leimlösung imprägnierten Papieres mittels der Papierprüfungsmaschine nach Cronquist und Setter-

berg[32]). Die Ausführungsweise dieser drei Methoden sei daher kurz angegeben. Fels setzt eine 15%ige Leimlösung in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 30 Minuten der Temperatur des siedenden Wasserbades aus und bestimmt dann ihre Viskosität unter Verwendung des Englerschen Viskosimeters bei einer Temperatur von 35°. Ungelöste Fremdkörper (Fasern u. dgl.) darf die Leimlösung naturlich nicht enthalten. Die Viskositätszahlen (Englerzahlen) zahlreicher von Fels untersuchter Leimproben (bzw. ihrer Lösungen) lagen innerhalb der Grenzen 3,7 und 1,4 (die Viskositätszahl des Wassers bei 20° = 1 gesetzt). Man vergleiche hierzu auch Steinherz (Chem. Ztg. 1912 Nr. 155 S. 1505) Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Viskosität und Schmelzpunkt von Leimlösungen, bzw. -gallerten. Nach Kißling gießt man eine aus 1 T. Leim und 2 T. Wasser bestehende auf 40° abgekühlte Leimlösung in kleine Glaszylinder, kühlt diese in Eiswasser auf 0° ab und läßt sie dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur (16—18°) stehen. Hierauf bringt man sie in einen Thermostaten, der durch ein auf 50° gehaltenes Wasserbad erwärmt wird, und zwar in genau wagrechter Lage, und ermittelt den Schmelzpunkt der Leimgallerte, d. h. den Wärmegrad, bei dem die Oberfläche der Gallerte sich zu neigen, also aus der lotrechten in die wagrechte Ebene überzugehen beginnt. Abb. 1 veranschaulicht das mit einem Siebboden versehene Behältnis, in dem die mit der Leimlösung beschickten Glaszylinder abgekühlt werden, Abb. 2 den zur Erwärmung der Glaszylinder dienenden Thermostaten. In einer Leimfabrik sind mittels dieser Methode folgende Grenzwerte ermittelt worden:

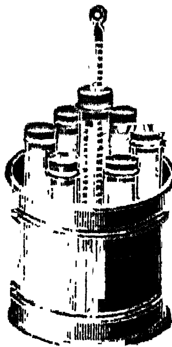


Abb. 1.

für Mischleimpulver	Knochenleimpulver
25,0—29,2°	25,0—27,1°
Mischleimtafeln	Knochenleimtafeln
23,8—26,6°	23,7—25,1°

Lederleimtafeln
26,9—32,9°.

In den meisten Fällen werden die Mischleime, zumal die pulverförmigen, wie auch die Knochenleimpulver einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, es finden sich aber auch Knochenleime in Tafeln auf dem Markte, deren Schmelzpunkt unterhalb 20° (bis zu 18,5°) liegt. Setterberg tränkt Streifen ungeleimten Papiers mit einer Leimlösung von bekanntem Gehalt, entfernt den überschüssigen Anteil der Lösung durch Pressen zwischen Fließpapier und bestimmt nach dem Trocknen der so mit Leim imprägnierten Streifen dessen Bindekraft durch Zerreißversuche mittels der Papierprüfungsmaschine.

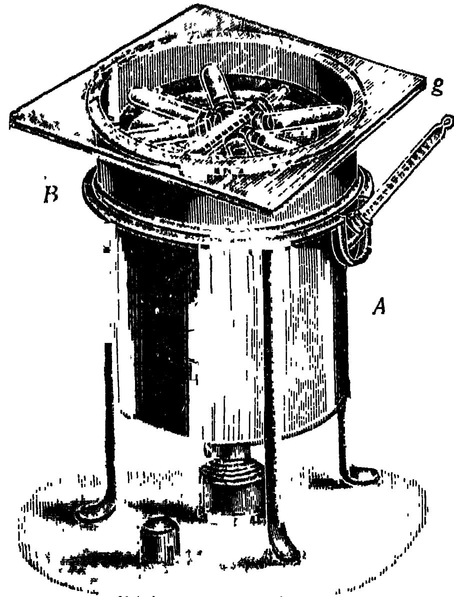


Abb. 2.

Als *analytischer Gang* der Leimprüfung sei folgender empfohlen:

1. *Geruchsbestimmung* durch Vergleich der geraspelten Probe mit Typenmustern.
2. *Bestimmung des Wassergehaltes* durch Trocknen der zunächst geraspelten, dann, nach erfolgter Vortrocknung, fein gepulverten Probe bei 100°. Man vergleiche hierzu auch die Arbeit von Fels und Reiß[33]).
3. *Bestimmung des Aschengehaltes* durch Erhitzen der geraspelten Leimprobe und Glühen der Asche bis zur völligen Verbrennung der Kohle. Man ermittelt die Reaktion und Alkalinität der Asche und

prüft sie qualitativ auf ihren Gehalt an Chlor, Phosphorsäure und Kalk. Schmelzen der Asche, neutrale Reaktion, erheblicher Gehalt an Chloriden und Phosphaten läßt auf Knochenleim, pulverförmige Asche, hoher Kalkgehalt, alkalische Reaktion auf Lederleim schließen.

4. *Bestimmung des Säuregehaltes* durch Titrierung des alkoholischen Auszuges, der durch längeres kräftiges Schütteln der zu prüfenden Leimlösung (2 g Leim und 18 g Wasser) mit 40 g 99 %igem Alkohol gewonnen wird, mittels alkoholischer Natronlösung; man verwendet zur Titrierung einen möglichst großen aliquoten Teil des Auszuges.

5. *Bestimmung des Gehaltes an freier und gebundener schwefliger Säure.* Man treibt aus der 30 g Leim und 70 g Wasser enthaltenden Leimlösung durch Zuführung eines Wasserdampfstromes die freie schweflige Säure aus, das Destillat in bromhaltiger Natronlauge auffangend. Dann säuert man die Leimlösung mit Schwefelsäure an und verfährt hinsichtlich der Austreibung der gebunden gewesenen schwefligen Säure in der angegebenen Weise. In den beiden Destillaten wird der Gehalt an aus der schwefligen Säure entstandener Schwefelsäure gewichtsanalytisch ermittelt. Man vergleiche auch die von Alexander[34]) angegebene Methode, sowie die Arbeit von Leffmann und Wall[35]), ferner die Angaben Langes[36]) über den Gehalt der Gelatine an schwefliger Säure.

6. *Bestimmung des Fettgehaltes* (Fahrions Methode). Man erwärmt 10 g zerkleinerten Leim mit 40 ccm 8 %iger alkoholischer Natronlauge in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad unter andauerndem Umrühren bis zur Verjagung des Alkohols. Bleibt ein Teil ungelöst, so setzt man etwas Alkohol zu und bringt nochmals zur Trockne. Man löst nun das Umwandlungsprodukt des Glutins, sowie die Natronsalze der Fett- und Oxyfettsäuren in wenig heißem Wasser, säuert mit Salzsäure an, erhitzt die angesäuerte Lösung etwa ½ Stunde lang bis nahe zum Sieden und führt nach dem Erkalten den Schaleninhalt unter Nachspülung mit Äther in einen Scheidetrichter über. Nach erfolgter erschöpfender Ausschüttelung der wäßrigen Lösung mit Äther oder extrahierender Ausätherung destilliert man den Äther ab, löst ferner die im Scheidetrichter verbliebenen festen Oxysäuren in warmem Alkohol, vereinigt die alkoholische Lösung mit dem Destillationsrückstande der ätherischen, destilliert auch den Alkohol ab, wägt den getrockneten Rückstand, ermittelt seinen Aschengehalt und stellt die Differenz (Rückstandsgewicht minus Aschengewicht) als Fettsäuregehalt, bzw. Fett in Rechnung.

7. *Bestimmung des Schmelzpunktes der Gallerte* (Kißlings Methode). Vgl. oben. Auf die von Cambon[37]) und Herold[38]) konstruierten Apparate zur Bestimmung des Schmelzpunktes kann nur hingewiesen werden.

8. *Bestimmung der Neigung zur Schaumbildung* (Trotman und Hackfordsche Schaumprobe)[39]). Eine 5 g Leim und 50 ccm Wasser enthaltende Lösung bringt man in einen Zylinder mit 100 ccm Graduierung, läßt ihn ½ Stunde im Wasserbade, dessen Temperatur auf 50° gehalten wird, stehen, schüttelt dann 1 Minute lang kräftig, setzt wieder ins Wasserbad und liest die Höhe der Schaumschicht ab, sobald der Meniskus der Flüssigkeit bis auf 45 ccm gestiegen ist. Leim, der weniger als 25 ccm Schaum liefert, gilt als sehr gut. Man vergleiche auch Watsons[40]) Bemerkungen über die Ursachen der Schaumbildung.

Als Verfahren zur Prüfung der Gelatine, insbesondere der Speisegelatine empfiehlt H. Kühl[41]) die Ermittlung des Gelatinierungsvermögens der 1 % Gelatine enthaltenden wäßrigen Lösung, die Prüfung auf einen Gehalt an Leim (Gelatineleim) durch Erhitzen der wäßrigen Gelatinelösung — aromatisierte Gelatine muß zur Verflüchtigung des Aromas zuvor mit Alkohol benetzt und im Trockenschranke 1—2 Stunden lang erhitzt werden — und Bestimmung des Gehaltes an schwefliger Säure. Schließlich sei noch auf die Wichtigkeit der Bestimmung des Kupfergehaltes von Speisegelatine hingewiesen. Man bedient sich wohl am zweckmäßigsten einer von Plöcker[42]) angegebenen Methode.

Handelsstatistik. Über die Größe der gesamten Gelatine- und Leimproduktion weiß man nichts Zuverlässiges. In Deutschland sind nach älteren Angaben jährlich 30—40 000 t Leim und etwa 2000 t Gelatine für Speise- und photographische Zwecke erzeugt worden.

Die folgenden Zahlen geben ein wenn auch unzureichendes Bild von dem Umfang des deutschen Außenhandels mit den Rohmaterialien der Leimindustrie und ihren Fabrikaten.

I. Ein- und Ausfuhr von Leimleder und entfetteten Knochen im Jahre 1913.

Einfuhr in 1000 t	Einfuhr in Mill. M.	Ausfuhr in 1000 t	Ausfuhr in Mill. M.
Leimleder			
22,8	4,2	11,8	1,4
Knochen			
24	2,9	6,4	0,8

II. Ein- und Ausfuhr von Leim und Gelatine.

Jahr	Einfuhr in 1000 t	Einfuhr in Mill. M.	Ausfuhr in 1000 t	Ausfuhr in Mill. M.
		Leim		
1900	3,60	2,10	5,70	4,00
1910	5,06	2,70	7,51	5,15
1911	4,85	2,56	7,12	5,68
1913	4,75	3,27	8,63	7,35
		Gelatine (auch Trockenplatten und Oblaten)		
1900	0,10	0,20	0,90	2,20
1910	0,22	0,43	1,20	3,01
1911	0,27	0,52	1,27	4,41
1913	0,33	0,66	1,69	6,18

Literatur:

A. Allgemeines:

F. Dawidowsky, Die Leim- und Gelatinefabrikation, 4. Aufl., Wien u. Leipzig 1906. R. Kißling, Leim. Posts Chemisch-technische Analyse, XXXIII, Braunschweig 1906/7. Ludwig Thiele, Die Fabrikation von Leim und Gelatine, Hannover 1907. Victor Cambon, Fabrikation des Colles animales, Paris 1907, H. Dunot u. E. Pinat. R. Kißling, Leim und Gelatine. Chemische Technologie der organischen Verbindungen von R. O. Herzog. Heidelberg 1912. E. Gelin, Colles et Gélatines. Les Matières grasses 1912, Nr. 47, S. 2643. Paris (Xe), rue des Vinaigriers 49. L. Thiele, Die Fabrikation der Gelatine. Chem. Ztg. 1912, S. 418. F. Margival, Les Colles. Paris 1913, Gauthier-Villars. R. Kißling, Leim und Gelatine. Ergänzungswerk zu Muspratts Chemie III, 2, S. 688, Braunschweig. R. Kißling, Die chemisch-physikalischen Grundlagen der Leimindustrie. Chemisch-Technische Wochenschrift, Jahrg. 1917, Nr, 7, S. 90, Berlin.

B. Besondere Hinweise:

1. Chem. Ztg. **1909,** 688 u. 705.
2. Chem. Ztg. Rep. **1904,** 155.
3. Z. angew. Ch. **1905,** 1546.
4. Z. physiol. Ch. **65** (1910), 118.
5. Ber. chem. Ges. **43** (1910), 3168.
6. Chem. Ztg. **1910,** 816.
7. Koll. Z. Beiheft **1** (1910), 119.
8. J. Soc. Chem. Ind. **29** (1910), 662.
9. Z. physik. Ch. **91** (1916), 705.
10. Chem. Ztg. **1910,** 464.
11. Z. angew. Ch. **24** (1911), 864.
12. Chem. Ztg. Rep. **1909,** 296.
13. Koll. Z. XVII, (1915), H. 5—6, 113.
14. Chem. Ztg. **26** (1902), 530.
15. Chem. Ztg. Rep. **1905,** 312.
16. Chem. Ztg. Rep. **1907,** 214.
17. Chem. Ztg. Rep. **1917,** 835.
18. Les matières grasses (Paris) **1914,** 4200.
19. Koll. Z. Beiheft (1915) VII, 3.
20. Chem. Ztg. Rep. **1893,** 232.
21. Z. angew. Ch. **1902,** 482 u. 1237.
22. Chem. Ztg. **1896,** 461.
23. Dawidowsky, Leimfabrikation, 4. Aufl. 1906, S. 15.
24. Z. angew. Ch. **1907,** 24.
25. Chem. Ztg. **1901,** 23.
26. Post, Chem.-Techn. Analyse, 2. Aufl., S. 643.
27. Chem. Ztg. Rep. **1913,** 345.
28. Dawidowsky, Leimfabrikation, 4. Aufl. 1906, S. 27.
29. Chem. Ztg. **1910,** 51.
30. Chem. Ztg. **1901,** 23.
31. Chem. Ztg. **1901,** 25.
32. Chem. Ztg. Rep. **1898,** 283.
33. Chem. Ztg. **1907,** 500 u. 543.
34. Chem. Ztg. Rep. **1907,** 394.
35. Chem. Ztg. Rep. **1911,** 480.
36. Chem. Ztg. Rep. **1909,** 525.
37. Chem. Ztg. **1907,** 225 u. 354.
38. Chem. Ztg. **1910,** 203.
39. Farben-Ztg. **11** (1906), 971.
40. Chem. Ztg. **1906,** 131.
41. Chem. Ztg. **1917,** 600.
42. Pharmazeut. Ztg. **1917,** 543.

R. Kißling.

Leimfett s. Fette II, D.
Leimkitte s. Kitte 13.
Lein, Leinen s. Textilien A, II, b, 1; B, III, 4; C, II, 4.
Leindotteröl, Konstanten s. Fette II, A.
Leinöl s. Fette II, B, 5; Konstanten ebda. II, A.
Leinölfirnis s. Firnisse 2.
Leinölsaure Salze s. Firnisse 1.
Leiogomme s. Stärke 2.
Leipzigergelb s. Farbstoffe I, 20.
Leipzigergrün s. ebda. I, 51.
Lemnische Erde s. ebda. I, 18.
Lenzin s. ebda. I, 34.
Leobschützergrün s. ebda. I, 51.
Letternmetalle s. Legierungen V, B, 3.

Leuchtmassen (Leuchtsteine, Phosphore, Luminophore, „Balmainsche Masse"; ältere Bezeichnungen: Bologneser Leuchtstein, Bononischer Stein, Liteophosphorus, Sonnenstein, Mondstein); franz.: matière phosphorescente; engl. phosphorescent matter, werden erhalten, wenn man die Sulfide der alkalischen Erden — Barium-, Strontium- oder Kalziumsulfid — unter Zusatz von etwas Alkalichlorid und von Spuren von Schwermetallsalzen glüht. Derartige Massen haben die Eigenschaft, nach vorausgegangener Belichtung im Dunkeln zu phosphoreszieren. Farbe und Intensität der Phosphoreszenz hängen von dem angewandten Schwermetallsulfid und Erdalkalisulfid ab.

Theorie der Phosphoreszenz: Durch die Belichtung wird eine Zersetzung des in fester Lösung befindlichen Schwermetallsulfids in Metall- und Schwefelionen bewirkt, die im Dunkeln unter Aussendung von Licht wieder zurückgeht. Hierbei wird die

Wiedervereinigung der Ionen durch die hohe Viskosität der Erdalkalisulfidmasse verzögert, so daß die Lichtentwicklung sich auf einen größeren Zeitraum verteilt.

Die *Belichtung* kann durch Tageslicht, aber auch durch Gasglühlicht erfolgen; noch wirksamer ist Magnesiumlicht und Bestrahlung mit der Quecksilberdampflampe. Von den Strahlen des Tageslichtes sind hauptsächlich die blauen und violetten wirksam; die roten und ultraroten kürzen die Periode des Nachleuchtens ab.

Erwärmen erhöht den Leuchteffekt, beeinträchtigt aber seine Dauer.

Die Leuchtkraft nimmt selbst im Verlauf von Jahren nicht ab.

Zur *Herstellung von Leuchtfarben* werden von Vanino u.a. folgende Vorschriften gegeben (die angeführten Substanzen werden ¾ Stdn. im Rößler-Ofen erhitzt):

Gelbleuchtende Massen: 100 g Strontiumkarbonat, 100 g Schwefel, 0,5 g Kaliumchlorid, 0,5 g Natriumchlorid und 0,4 g Manganchlorid.

Grünleuchtende Massen: 40 g Strontiumkarbonat, 6 g Schwefel, 1 g Lithiumkarbonat, 1 g Arsentrisulfid, 2 ccm Thallonitratlösung (0,5 : 100 Wasser) oder 60 g Strontiumthiosulfat, 12 ccm Wismutnitratlösung (0,5: 100 Alkohol) und 6 ccm Urannitratlösung (0,5:100 Alkohol).

Blauleuchtende Massen: 20 g Kalziumoxyd, 12 g Schwefel, 2 g Stärke, 0,5 g Kaliumsulfat, 0,5 g Natriumsulfat, 2 ccm Urannitratlösung (0,5:200) und 1 ccm Wismutnitratlösung (0,5:100 absol. Alkohol).

Violettleuchtende Massen: 20 g Kalziumoxyd, 6 g Schwefel, 2 g Stärke, 0,5 g Natriumsulfat, 0,5 g Kaliumsulfat, 2 ccm Wismutnitratlösung (0,5:100 Alkohol und etwas konz. Salzsäure) und 0,5 ccm Thallosulfat (0,5:100 Wasser).

Orangerotleuchtende Massen: 40 g Bariumkarbonat, 6 g Schwefel, 1 g Lithiumkarbonat, 0,47 g Rubidiumkarbonat.

Zum *Auftragen von Leuchtmassen auf Pappe, Gips usw.* verwendet man Lösungen von Dammarharz oder Gelatine. Ein von verschiedenen Seiten empfohlener Zusatz von Kaliumchromat ist zu verwerfen; wäßrige Gummilösungen sind gleichfalls ungeeignet.

Anwendungsgebiete für Leuchtmassen: als Anstrichmassen für Wandflächen, Zeltflächen, Schilder, Wegweiser, Zifferblätter, Kompasse, Seezeichen, Schlüssellöcher usw., zur Beleuchtung in Tunnels (durch Anstreichen von Seitenteilen und Decken der Waggons), von Pulvermagazinen, Treppenaufgängen, zur Herstellung nachleuchtender Glühbirnen, leuchtender Photographien.

Eine ähnliche Phosphoreszenz wie die Erdalkalisulfide zeigt das hexagonal kristallisierte *Zinksulfid* („Sidotsche Blende"). Es wird auch durch geringe Beimengungen gewisser Metallsalze (z. B. Mangan oder Kupfer) zu intensiver Phosphoreszenz veranlaßt. Auch radioaktive Strahlungen verursachen Aufleuchten. Geringe Mengen von Schwefelmangan (1:5000) erteilen der Sidotschen Blende die Fähigkeit der „Tribolumineszenz", d. h. veranlassen sie beim Reiben oder Schütteln mit harten Teilchen zur Lichtaussendung.

Anwendung findet die Sidotsche Blende als Präparat für Röntgenschirme, zum Nachweis radioaktiver Strahlungen usw.

Lieferanten für leuchtende Massen und Leuchtfarben: E. Merck, Darmstadt; Chininfabrik Braunschweig, Buchler &Co., Braunschweig; E. de Haën, Chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover; Leppin und Masche, Berlin; A. W. Lambrecht, Wien.

Literatur:

L. Vanino, Die künstlichen Leuchtsteine, Heidelberg 1906. K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie, Braunschweig 1919. Vanino u. Gans, J. f. prakt. Ch. **71**, 196. P. Waentig, Z. f. phys. Ch. **51**, 435.

G. Bugge.

Leuchtkugeln s. Kaliumchlorat, Strontiumnitrat, Sprengstoffe VI, a, α.
Leuchtöl s. Fette I, 3.
Leuchtpetroleum s. ebda.
Leuchtsätze s. Sprengstoffe VI, a, β.
Leuchtsteine s. Leuchtmassen.
Leukonin s. Zinnoxyd.
Leuzit s. Steine II, B, 8.
Libilibi s. Gerbstoffe 11.
Lichtpauspapiere s. Photogr. Materialien D; F, 3.
Lichtrot s. Farbstoffe I, 12.
Lieboldzement s. Steine V, A, 6.
Lignin s. Holz B; Zellstoff.
Lignit s. Brennstoffe 3.
Lignum sanctum s. Holz VII, 25.
Ligroin s. Fette I, 2.
Limburgit s. Steine II, J, 14.
Limonit s. Steine I, 10.
Linde s. Holz VII, 19.
Lingue s. Gerbstoffe 21.
Linkrusta s. Kork.
Linofil s. Textilien B, III, 4.
Linolana s. Textilien B, III, 4.
Linoleumkitte s. Kitte 10, b.
Linolith s. Fette II, H.
Linoxyn s. Fette II, B, 5.
Lint, Linters s. Textilien unter Baumwolle.
Liparit s. Steine II, J, 19.
Lipowitzmetall s. Legierungen V, B, 1.

Liquor cresoli saponatus s. Desinfektionsmittel 103.
Liteophosphorus s. Leuchtmassen.
Lithargyrum s. Bleioxyd.
Lithin s. Steine V, L.

Lithium, franz. u. engl.: lithium. Chemisches Element, Metall. — Zeichen: Li.

Atomgewicht 6,94[1]. Einatomig. Molekulargewicht also auch 6,94. In den Verbindungen ist Li meist einwertig.

Formarten: Bei Zimmertemperatur ist Li fest, zäh wie Blei.

Kolloides Lithium kann durch Zerstäuben im elektrischen Funken unter organischen Flüssigkeiten, wie Äthyläther u. a. hergestellt werden. Es hat sowohl bei kleineren als auch bei größeren Teilchen braune Farbe[2].

Schmelzpunkt 186° [3], Erstarrungspunkt 179° [4].

Siedepunkt liegt bei 760 mm Druck über 1400° [5].

Dichte bei 20° 0,534[6]. Es ist der leichteste feste Körper.

Atomvolumen 13,1 [7].

Wärmeausdehnung: Linearer Ausdehnungskoeffizient (Längenzunahme der Längeneinheit für 1° Temperaturzunahme) 0,0000600 [8].

Wärmeleitung bezogen auf die von Silber = 100 ist bei 20° 20,4[9].

Spezifische Wärme von —191° bis —80° 0,521 [10], bei —50° 0,696, bei 0° 0,795, bei 100° 1,041 bei (flssg.) 190° 1,374 cal/g-grad[11].

Atomwärme bei 50° absol. 1,35[12], bei —100° 4,2, bei 0° 5,6; bei 100° 7,3; zwischen 190 und 200° 9,5[13].

Brennbarkeit: Entzündungstemperatur weit über 180°. Verbrennt mit starkem weißem Licht. Gibt beim Schlagen Funken[14].

Bildsamkeit (Plastizität): Fließdruck 1,70 kg/qmm [15].

Härte: Lithium wird von Blei, Kalzium und Strontium geritzt, ist aber härter als Natrium und Kalium. Härte nach dem System von Rydberg 0,6[16].

Zusammendrückbarkeit: Mittlere Volumveränderung für 0,987 atm = 8,8 . 10^{-6} [17].

Absorption: Absorbiert Stickstoff[18].

Diffusion: Lithium diffundiert in Quecksilber. Diffusionsgeschw. bei 8,2° 0,66 qcm/Tag[19].

Optische Eigenschaften: In dünnen Schichten rotbraun durchscheinend[20]. Der Dampf zeigt anomale Dispersion[21].

Farbe: Silberweiß, in dünnen Schichten rotbraun. Die Salze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist.

Lichtausstrahlung: Lithiumsalze färben die Flamme karminrot[22].

Spektralanalyse: Das Emissionsspektrum des Lithiums zeigt vor allem eine helle Linie im Rot bei 670,79 $\mu\mu$ und eine etwas schwächere im Gelb bei 610,36 $\mu\mu$.

Anzahl der Linien im Bogenspektrum 13[23], im Funkenspektrum 10[24]. Photographien des Spektrums[25]. Linien des Bogenspektrums[23], des Funkenspektrums[24]. Ultraviolettes Spektrum[26]. Ultrarotes Spektrum zeigt bei 7,4 μ eine Linie[27].

Absorptionsspektrum des Dampfes[28], Phosphoreszenzspektrum des Dampfes[29]. Literatur über das Lithiumspektrum[30].

Elektrisches Leitvermögen: Bei —187° 74,6, bei 0° 11,7, bei 99,3° 7,88[31], bei 230° (flssg.) 2,21 [32] rezipr. Ω für den cm-Würfel.

Elektrischer Widerstand: Spezifischer Widerstand 91 . 10^{-7} Ω für den cm-Würfel. Temperaturkoeffizient des Widerstandes zwischen 0 und 177,8° (fest) 0,004568, zwischen 177,8 und 230° (flssg.) 0,002729 [33].

Lichtelektrische Eigenschaften: Lithium zeigt normalen und selektiven Photoeffekt. Das Maximum des letzteren liegt bei 280 $\mu\mu$[34].

Magnetische Eigenschaften: Das Metall ist schwach paramagnetisch. Die Suszeptibilität ist unabhängig von der Temperatur[35], bezogen auf die Masseneinheit ist sie, das Vakuum gleich 0 gesetzt, 0,38 . 10^{-5} [36]. Atomistischer Magnetisierungskoeffizient in einfachen Verbindungen —4,20 . 10^{6} [37].

Elektrolytische Eigenschaften: Bildungswärme des Ions 62800 cal fürs Grammäquivalent[38]. Ionenbeweglichkeit bei 18° 33,4[39]. Temperaturkoeffizient derselben 0,0265[40], Abhängigkeit von der Konzentration[41]. Durchmesser des Ions 4,52 . 10^{-8} cm[42].

Galvanische Eigenschaften: Gegen Kalium und Natrium elektronegativ, gegen Kalzium, Strontium, Magnesium elektropositiv[43]. Einzelpotentiale des Lithiums 2,4—2,5 Volt[44].

Radioaktive Eigenschaften: Im Gegensatz zu Kalium und Rubidium inaktiv[45].

Verhalten gegen Kathodenstrahlen: Lithiumsulfat, -phosphat, -chlorid und -fluorid geben ein bläuliches Kathodenlicht.

Haltbarkeit: Lithium ist weit beständiger als die übrigen Alkalimetalle. Wird an trockener Luft unter 180° nicht angegriffen und läßt sich schmelzen ohne daß die Oberfläche matt wird.

Bearbeitbarkeit: Läßt sich an der Luft schmelzen und gießen, ähnlich wie Blei, zu Draht ausziehen, der aber leicht zerreißt. Läßt sich zu papierdickem Blech auswalzen und läßt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusammenpressen schweißen[46].

Verwendbarkeit: Metallisches Lithium wird wegen seines hohen Preises in der Technik kaum verwendet. Die Salze finden in der Feuerwerkerei und in der Photographie Verwendung. Mit Harnsäure bildet Lithium lösliche Salze, daher werden lithiumhaltige

Mineralwässer als Heilmittel gegen Gicht, Nieren- und Blasensteine verwendet.

Literatur:

1. Internationale Atomgewichte für 1916 (1918 kein neuer Beschluß) Ber. chem. Ges. **51**, 8 (1918).
2. Svedberg, Ber. chem. Ges. **39**, 1705 (1906).
3. Kahlbaum, Z. anorg. Chem. **23**, 220 (1900); s. a. Ruff u. Johannsen, Z. El. Chem. **12**, 186 (1906). Masing u. Tamman, Z. anorg. Chem. **67**, 183 (1910).
4. Zukowsky, Z. Anorg. Chem. **71**, 403 (1911).
5. Ruff u. Johannsen, Ber. chem. Ges. **38**, 3601 (1905).
6. Richards u. Brink, J. Am. Chem. Soc. **29**, 117 (1907); Zentrbl. **1907 I**, 1016.
7. wie 6. S. a. Traube, Ber. chem. Ges. **29**, 2524 (1892).
8. Thum, Diss. Zürich 1906. Landolt-Börnstein 4. Aufl. 1912 S. 334.
9. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl. 1906, Bd. **II** 1, 239.
10. Koref, Ann. Phys. (4) **36**, 49 (1911).
11. Laemmel, Ann. Phys. (4) **16**, 551 (1905). S. a. Kleiner u. Thum, Arch. sc. phys. (4) **22**, 275 (1906). Bernini, Phys. Z. **8**, 150 (1907).
12. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89**, 158 (1913), Zentrbl. **1913 II**, 1360.
13. Laemmel, Ann. Phys. (4) **16**, 551 (1905),
14. Ohmann, Ber. chem. Ges. **39**, 866 (1906). Zentrbl. **1906 I**, 1321.
15. Kurnakow u. Skemtschuskny, Russ. Phys. Chem. Ges. **45**, 1004 (1913), Zentrbl. **1913 II**, 1725.
16. Rydberg, Z. phys. Chem. **33**, 353 (1900).
17. Richards, Z. El. Chem. **13**, 519 (1907), Zentrbl. **1907 II**, 1143.
18. Ouvrard, Compt. rend. **114**, 120 (1892). Deslandres, Compt. rend. **121**, 886 (1895).
19. M. v. Wogau, Ann. Phys. (4) **23**, 345 (1907).
20. Dudley, Am. chem. J. **14**, 185 (1892).
21. Bevan, Phil. Mag. (6) **18**, 407 (1909), Zentrbl. **1909 II**, 1307.
22. Stein, Lieb. Ann. **52**, 243 (1844). Chapman, Chem. Gaz. **1848**, 188, **1850**, 441. Turner, Edinb. J. of Sc. **2**, 267, **4**, 113. Merz, J. prakt. Chem. **80**, 496 (1860).
23. Hagenbach, Ann. Phys. (4) **9**, 729 (1902). Exner u. Haschek, Die Spektren d. Elemente bei normalen Druck, 1. Bd., Lpz., Wien 1911, S. 49.
24. Eder u. Valenta, Denkschr. Wien. Ak. **67**, (1898), Sitzber. Wien. Ak. **118**, IIa 520 (1909); Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse, Wien 1904, S. 333. Exner u. Haschek, a. a. O. 1. Bd., S. 61 2. Bd. S. 107.
25. Hagenbach u. Konen, Atlas d. Emissionsspektra d. meisten Elemente, Jena 1905, Tafel 1 u. 2.
26. Exner u. Haschek, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente, Leipzig u. Wien 1902, 1. Bd., S. 23, 2. Bd. S. 86. Dieselben, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente, Leipzig u. Wien 1904, 1. Bd., S. 30, 2. Bd., S. 73.
27. Lehmann, Ann. Phys. (4) **5**, 633 (1901). Paschen, Ann. Phys. (4) **27**, 537 (1908), **33**, 717 (1910). Eder, Sitzber. Wien. Ak. **123**, IIa 2289 (1914).
28. Liveing u. Dewar, Proc. roy. Soc. **27**, 132 (1878), **28**, 332 (1879).
29. Brooks, Chem. News. **64**, 30 (1891).
30. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie, Leipzig 1910, 5. Bd., S. 668—676.
31. Guntz u. Bronieswki, Compt. rend. **147**, 1474 (1908), **148**, 204 (1909).
32. Bernini, Phys. Z. **6**, 74 (1905).
33. Benoit, Phil. Mag. (4) **45**, 314 (1873).
34. Pohl u. Pringsheim, Lichtelektrische Erscheinungen, Braunschweig 1914, S. 27.
35. Owen, Ann. Phys. (4) **37**, 657 (1912).
36. Bernini, Phys. Z. **6**, 109 (1905).
37. Pascal, Compt. rend. **158**, 1895 (1914), Zentrbl. **1914 II**, 452.
38. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem., 4. Aufl. 1909 S. 309.
39. Kohlrausch, Z. El. Chem. **13**, 333 (1907). Drucker, Z. El. Chem. **13**, 81 (1907).
40. Kohlrausch, Wied. Ann. **50**, 385 (1893), **66**, 785 (1898).
41. Jahn, Z. phys. Chem. **59**, 31 (1907).
42. Lorenz, Z. Phys. Chem. **73**, 252 (1910).
43. Bunsen u. Matthiesen, Lieb. Ann. **94**, 107 (1855).
44. Patten u. Mott, J. of Phys. Chem. **8**, 153 (1904), Zentrbl. **1914 I**, 1474.
45. Henriot, Le Radium **7**, 40 (1910).
46. Bunsen u. Matthiesen, Lieb. Ann. **94**, 107 (1855).

V. Engelhardt.

Lithiumbromid: lat. lithium bromatum; franz.: bromure de lithium; engl.: bromide of lithium.

Chemische Zusammensetzung: LiBr. Mol.-Gew. 87. Li: 8,05 %, Br.: 91,95 %. Kristallisiert aus der wäßrigen Lösung mit 1 Mol. Kristallwasser. In Wasser sehr leicht löslich. Dichte der Lösung von Lithiumbromid in Wasser von 19,5°:

T. LiBr in 100 T. Wasser	Spez. Gew.	T. LiBr in 100 T. Wasser	Spez. Gew.
5	1,035	35	1,309
10	1,072	40	1,368
15	1,113	45	1,432
20	1,156	50	1,500
25	1,204	55	1,580
30	1,254		

100 T. Wasser lösen bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Bromid:

Temp.	T. LiBr.	Temp.	T. LiBr.
0°	143	82°	244
34°	196	103°	270
59°	222		

Verwendung: In der Therapie und Photographie.

Preise: Lithiumbromid,
wasserfrei 1 kg M. 10,00.
Bezugsquellen: E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Lithiumchlorid: lat.: lithium chloratum; franz.: chlorure de lithium; engl.: chloride of lithium.

Chemische Zusammensetzung: LiCl. Mol.-Gew. 42,4. Li: 16,53%; Cl: 83,47%. In wasserfreiem Zustande reguläre Kristalle, die an der Luft sehr leicht zerfließlich sind. Spez. Gew. 1,998. Spez. Wärme 0,282. Schmp. 600°. Bildet nach dem Schmelzen eine wasserhelle Flüssigkeit. Die Schmelze reagiert nach dem Erkalten alkalisch. Lithiumchlorid wird durch Glühen im Wasserdampfstrome besonders bei Zusatz von Kieselsäure unter Entweichen von Salzsäure zersetzt. In Wasser sehr leicht löslich. Lösungswärme 8,427 kcal.

100 T. Wasser lösen bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen:

Temp.	T. LiCl	Temp.	T. LiCl
0°	63,7	96°	129
20°	80,7	140°	139
65°	104,2	160°	145
80°	115		

Die wäßrige Lösung verliert beim Eindampfen etwas Lithiumchlorid. In Alkohol, selbst in absolutem, löslich. Die alkoholische Lösung brennt mit roter Flamme. Wirkt muskellähmend. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert unter 10° C: $LiCl.2H_2O$.

Verwendung: Dient zur Herstellung von met. Lithium durch Elektrolyse des geschmolzenen Salzes, ferner in der Therapie, Photographie und Feuerwerkerei.

Preise: Lithiumchlorid,
krist. 1 kg M. 8,50
entwässert 1 „ „ 12,00
wasserfrei, geschmolzen 1 „ „ 25,00

Bezugsquellen: E. de Haen, Chemische Fabrik „List" Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. d. anorgan. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Lithiumkarbonat: kohlensaures Lithium; lat.: lithium carbonicum; franz.: carbonate de lithium; engl.: carbonate of lithium.

Chemische Zusammensetzung: Li_2CO_3. Mol.-Gew. 74,1. Li_2O: 40,57%, CO_2: 59,43%. Weißes Pulver vom spez. Gew. 2,11, das viel leichter als Soda oder Pottasche im Probierrohre schmilzt und beim Erkalten zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Löslich in 80 Teilen kaltem und 140 Teilen siedendem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. In Weingeist unlöslich. Beim Erhitzen mit Kohle oder Aluminium findet Reduktion zu met. Lithium statt. Beim Erhitzen mit Kalzium- oder Bariumoxyd bildet sich Lithiumoxyd. Die wäßrige Lösung von Lithiumkarbonat zersetzt beim Kochen die Ammoniumsalze und fällt die Metallsalze. Löslich in Salpetersäure unter Aufbrausen. Diese Lösung färbt am Platindrahte die Flamme karminrot. Das Lithiumkarbonat enthält oft 8—10% Magnesia alba.

Prüfung: Die Lösung von Lithiumkarbonat in Salpetersäure darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden und soll weder mit Bariumnitratlösung, noch nach dem Übersättigen mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden. — 0,2 g Lithiumkarbonat sollen in 1 ccm Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft einen in 3 ccm Weingeist klar löslichen Rückstand geben. — Zum Neutralisieren von 0,5 g des bei 100° getrockneten Lithiumkarbonats sollen nicht weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein.

Verwendung: Lithiumkarbonat dient zur Herstellung von Lithiumverbindungen und wegen seines bedeutenden Lösungsvermögens für Harnsäure in der Therapie gegen Gicht, Harngries, Nieren- und Blasensteine.

Preise: Lithiumkarbonat,
rein 1 kg M. 7,50
chem. rein 1 „ „ 8,50
effervescenz (brausend) 1 „ „ 5,50

Bezugsquellen: v. de Haen, Chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. d. anorgan. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Lithiumsulfat: schwefelsaures Lithium; lat.: lithium sulfuricum; franz.: sulfate de lithium; engl.: sulphate of lithium.

Chemische Zusammensetzung: $Li_2SO_4.H_2O$. Mol.-Gew. 128; Li_2O:23,44%, SO_3: 62,50%, H_2O: 14,06%; für Lithiumsulfat wasserfrei: Li_2SO_4. Mol.-Gew. 110; Li_2O: 27,94%, SO_3: 72,06%. Dünne monokline Tafeln, die an der Luft beständig sind. Spez. Gew. 2,02. Verliert beim Erhitzen bei 130° das Kristallwasser vollständig. In Wasser leicht löslich. 100 Teile Wasser lösen:

	Teile wasserfreies Salz:
bei 0°	35,34
20°	34,36
45°	32,80
65°	30,30
100°	29,24

Verwendung: In der Therapie und Feuerwerkerei.
Preise: Lithiumsulfat, krist. 1 kg M. 7,50
Bezugsquellen: E. de Haen, Chemische Fabrik List, Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. d. anorgan. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Lithofracteur s. Bariumnitrat.
Lithopone s. Farbstoffe I, 58.
Littles Legierung s. Legierungen I, a.
Löhrplatten s. Steine V, N.
Lohsol s. Steine V, K.
Lokao s. Farbstoffe I, 59.
Lolatdecken s. Steine V, C.
Loreid s. Plastische Massen 1.
Lote s. Legierungen V, B, 1.
Lötsalmiak s. Ammoniumchlorid.
Lötwasser s. Ammoniumchlorid.
Luchssaphir s. Steine I, 18.
Luffa s. Schwämme.

Luft, atmosphärische Luft, lat.: aer; frz.: air; engl.: air, atmosphere. Die atmosphärische Luft ist ein mechanisches Gasgemenge, das aus 75,5 Gew.-Proz. (= 78,06 Vol.-Proz.) Stickstoff, 23,2 Gew.-Proz. (= 21,0 Vol.-Proz.) Sauerstoff und 1,3 Gew.-Proz. (= 0,94 Vol.-Proz.) Argon besteht. Neben Argon enthält die Luft noch geringe Mengen Wasserstoff und die Edelgase wie Neon, Krypton, Xenon, Helium, außerdem Kohlensäure, Feuchtigkeit (als Dampf, Regen, Schnee und Eis). In der atmosphärischen Luft sind ferner enthalten flüchtige Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Ammoniumkarbonat, Ammoniumnitrit und -nitrat) und Stoffe, die dem Boden entweder als Gase entströmen oder durch die Industrie in die Luft gelangen, wie Ruß, Staub, Kochsalzstaub aus dem Meerwasser oder aus Salinenbetrieben, ferner Bakterien usw. 1 L trockene Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand unter dem 45. Breitengrade 1,29306g; auf Wasser von 4° C bezogen ist ihr spez. Gewicht unter den gleichen Bedingungen 0,0012934. Bei der Temperatur t° und dem Barometerstand b beträgt das spez. Gew. (D) der Luft:

$$D = \frac{0{,}0012934 \cdot b}{(1 + 0{,}003665 \cdot t^0) \cdot 760}.$$

Dichte der trockenen atmosphärischen Luft, bezogen auf Wasser von 4° für die Temp. t und den Barometerstand b:

t	b = 720 mm	730 mm	740 mm	750 mm	760 mm	770 mm
0	0,001225	0,001242	0,001259	0,001276	0,001293	0,001310
1	0,001221	0,001238	0,001255	0,001272	0,001289	0,001306
2	0,001216	0,001233	0,001250	0,001267	0,001284	0,001301
3	0,001212	0,001229	0,001246	0,001262	0,001279	0,001296
4	0,001208	0,001224	0,001241	0,001258	0,001275	0,001291
5	0,001203	0,001220	0,001237	0,001253	0,001270	0,001287
6	0,001199	0,001216	0,001232	0,001249	0,001266	0,001282
7	0,001195	0,001211	0,001228	0,001244	0,001261	0,001278
8	0,001190	0,001207	0,001223	0,001240	0,001257	0,001273
9	0,001186	0,001203	0,001219	0,001236	0,001252	0,001269
10	0,001182	0,001198	0,001215	0,001231	0,001248	0,001264
11	0,001178	0,001194	0,001211	0,001227	0,001243	0,001260
12	0,001174	0,001190	0,001206	0,001223	0,001239	0,001255
13	0,001170	0,001186	0,001202	0,001218	0,001235	0,001251
14	0,001165	0,001182	0,001198	0,001214	0,001230	0,001246
15	0,001161	0,001178	0,001194	0,001210	0,001226	0,001242
16	0,001157	0,001174	0,001190	0,001206	0,001222	0,001238
17	0,001153	0,001169	0,001185	0,001201	0,001218	0,001234
18	0,001149	0,001165	0,001181	0,001197	0,001213	0,001229
19	0,001146	0,001161	0,001177	0,001193	0,001209	0,001225
20	0,001142	0,001157	0,001173	0,001189	0,001205	0,001221
21	0,001138	0,001154	0,001169	0,001185	0,001201	0,001217
22	0,001134	0,001150	0,001165	0,001181	0,001197	0,001213
23	0,001130	0,001146	0,001161	0,001177	0,001193	0,001209
24	0,001126	0,001142	0,001158	0,001173	0,001189	0,001204
25	0,001122	0,001138	0,001154	0,001169	0,001185	0,001200
26	0,001119	0,001134	0,001150	0,001165	0,001181	0,001196
27	0,001115	0,001130	0,001146	0,001161	0,001177	0,001192
28	0,001111	0,001127	0,001142	0,001158	0,001173	0,001188
29	0,001108	0,001123	0,001138	0,001154	0,001169	0,001184
30	0,001104	0,001119	0,001135	0,001150	0,001165	0,001181

Das spez. Volumen der Luft ist 773,4, d. h. 1 g Luft erfüllt bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 773,4 ccm. Sie ist 14,4mal schwerer als Wasserstoffgas. Dielektrizitätskonstante bei 0° und 760 mm Druck bezogen auf das Vakuum: 1,00059 (Grummach). Ausdehnungskoeffizient für trockene Luft zwischen 0 und 1066°: 0,0036643. Das Wärmeleitungsvermögen der Luft ist 3360mal kleiner als das des Eisens. Spez. Wärme der Luft bei konstantem Druck und bei 0° für 1 kg: 0,2389, für 1 cbm 0,3082 kcal. Verhältnis der spez. Wärmen: 1,405. Schallgeschwindigkeit bei 0°: 333 m/sec. Relat. Brechungsexponent: 1; absoluter Brechungsexponent: 1,000293.

In der Luft ist stets Wasserdampf vorhanden, gewöhnlich ist sie damit jedoch nicht gesättigt, sie enthält meist 50 bis 70% der zur völligen Sättigung nötigen Dampfmenge. Da der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ihre Dichte beeinflußt, so muß zur genauen Bestimmung der Dichte der Luft die Luftfeuchtigkeit mittels des Hygrometers bestimmt werden (s. Wasser). Zwischen der Spannkraft e des Wasserdampfes in der Luft, der absoluten Feuchtigkeit f und der Lufttemperatur t gelten die Beziehungen:

$$e = 0{,}943 \cdot (1 + 0{,}003665 \cdot t) \cdot f,$$

$$f = 1{,}060 \cdot \frac{e}{1 + 0{,}003665 \cdot t}.$$

Da die Dichte des Wasserdampfes bei gleicher Temperatur und gleichem Druck $^3/_8$ der Dichte der Luft beträgt, so ergibt sich die Dichte der feuchten Luft zu

$$D = \frac{0{,}0012934}{1 + 0{,}003665 \cdot t} \cdot \frac{b - 0{,}375 \cdot e}{760}.$$

Der Kohlensäuregehalt der Luft ist über dem Festlande wie über dem Meere im allgemeinen der gleiche und beträgt auf 10000 Vol.-Teile atmosphärischer Luft gewöhnlich 3—4 Vol.-Teile Kohlensäuregas.

In Wasser ist Luft etwas löslich, und zwar ist von ihren Bestandteilen Sauerstoff leichter löslich als Stickstoff.

Löslichkeit von Luft in Wasser bei 0° bis 20°:

1 Vol. Wasser löst bei 760 mm Druck und t° C: Temp.	Volumen Luft	1 Vol. Wasser löst bei 760 mm Druck und t° C: Temp.	Volumen Luft
0°	0,02471	11°	0,01916
1°	0,02406	12°	0,01882
2°	0,02345	13°	0,01851
3°	0,02287	14°	0,01822
4°	0,02237	15°	0,01795
5°	0,02179	16°	0,01771
6°	0,02128	17°	0,01750
7°	0,02080	18°	0,01732
8°	0,02034	19°	0,01717
9°	0,01992	20°	0,01704
10°	0,01953		

Bei einem Drucke von 75 atm und gleichzeitiger Abkühlung bis auf — 140° läßt sich die Luft zu einer leicht beweglichen, schwach himmelblauen Flüssigkeit verdichten. Krit. Druck: 39 atm. Krit. Temperatur: — 140°. Bei Atmosphärendruck wird die Luft bei — 195° flüssig. In der Technik geschieht die Verflüssigung der Luft vorteilhaft in sogenannten „Gegenstrom"-Apparaten, wobei vermittels doppelwandiger Schlangenrohre die durch plötzliche Ausdehnung abgekühlte Luft von geringerem Drucke um die entgegengesetzt strömende Luft von hohem Drucke geführt wird, wodurch allmählich ihre Temperatur bis unter die kritische fällt. Die hauptsächlichsten in Verwendung stehenden Apparate zur Luftverflüssigung sind entweder mit einem Expansionszylinder ausgestattet (Verfahren von W. Siemens, Solvay, Metz-Mewes, Claude u. a.) oder arbeiten ohne einen solchen mittels bloßen Drosselventils oder einfacher Expansionsdüse (Verfahren von Pictet, Cailletet, Tripler, Mix, Hampson, Linde, Mewes u. a.).

Die flüssige Luft entspricht nicht der Zusammensetzung der atm. Luft, sie ist vielmehr ein sauerstoffreicheres Gemenge mit etwa 60—70% Sauerstoff, da bei der Reduktion des Druckes der Stickstoff rascher als der Sauerstoff verdampft: Sp.: — 192,2° C unter Atmosphärendruck. Verflüssigte Luft, die dem Drucke einer Atmosphäre ausgesetzt wird, hat keinen einheitlichen Siedepunkt. Dieser steigt durch raschere Verdunstung des Stickstoffs von — 192,2° auf — 187° und nähert sich mehr dem Siedepunkte des langsamer verdampfenden Sauerstoffs, der sich in der verflüssigten Luft anreichert.

Die Beziehungen, die zwischen Siedetemperatur und Druck der verflüssigten Luft bestehen, sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Druck	Temp.	D uck	Temp.
39 atm	— 140°	12,5 atm	— 160°
33 „	— 142°	6,8 „	— 176°
27,5 „	— 146°	4 „	— 191,4°
20 „	— 152°	1 „	— 205°
14 „	— 158°		

Die Verdampfungswärme der flüssigen Luft beträgt etwa 100 kcal.

Mit der Zusammensetzung der flüssigen Luft ändert sich auch deren Dichte:

% Sauerstoff	spez. Gew.
58,83	0,9951
64,2	1,029
93,6	1,112

Die Dichte der flüssigen Luft berechnet sich nach Versuchen von Ladenburg und Krügel zu $d_x = 0{,}86 + 0{,}00289_x$, wobei x der Prozentgehalt der flüss. Luft an Sauerstoff bedeutet.

Brechungsindex der flüss. Luft: 1,2062,

Die Aufbewahrung der flüssigen Luft geschieht in möglichst luftleeren doppelwandigen Gefäßen, den Dewarschen oder Weinholdschen Flaschen oder nach DRP. 161362 diesen ähnlichen Gefäßen. Die Flaschen werden in gepolsterten Körben transportiert und aufbewahrt. Die Entnahme der flüss. Luft wird mittels eines Apparates, der aus zwei Glashülsen, einem Gummistopfen und einem Gummiball besteht, vorgenommen. In den Dewarschen Flaschen hält sich flüssige Luft etwa 12 bis 14 Tage. In 24 Stunden verdampfen höchstens 7% der Gesamtmenge.

Der Versand erfolgt als Fracht- oder Eilgut durch die Bahn.

Die Erde ist von einer Lufthülle umgeben, die am Äquator eine größere Höhe als an den Polen besitzt, da sie dort durch bedeutende Wärme ausgedehnt wird. Die Höhe der Atmosphäre wird zu 60 km bis 300 km geschätzt. Wie andere Körper, so untersteht auch die Luft dem Gesetze der Schwere. Sie wird deshalb von der Erde angezogen und übt infolgedessen auf alle Gegenstande einen Druck aus. Dieser Luftdruck kann durch das Barometer (vom griech. bàros = Schwere und mĕtron = das Maß) gemessen werden. Am Meeresspiegel hält im allgemeinen eine 76 cm hohe Quecksilbersäule dem Luftdruck das Gleichgewicht. Geht man um je 1050 m in die Höhe, so verringert sich die Höhe der Quecksilbersäule um je 0,1 cm. Der Atmosphärendruck ist gegeben durch das Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt und 76 cm Höhe, somit im technischen Maßsystem zu $76 \times 13{,}6 = 1033{,}3$ g; im absoluten Maßsystem zu $981 \times 76 \times 13{,}6 = 1014000$ Dynen auf 1 qcm ($cm^{-1}.g.sec^{-2}$). Eine alte absolute Atmosphäre (0° und 45° geogr. Breite am Meeresspiegel) = 760 mm Quecksilbersäule = 1,0333 kg auf 1 qcm; eine neue technische Atmosphäre entspricht 735,58 mm Quecksilbersäule = 1 kg auf 1 qcm = 10 m Wassersäule. 1 mm Wassersäule = 0,0736 mm Quecksilbersäule. 1 mm Quecksilbersäule = 13,59 mm Wassersäule.

Verwendung: Im Haushalte der Natur ermöglicht die atm. Luft infolge ihres Sauerstoffgehaltes (s. d.) das Bestehen jeglichen pflanzlichen und tierischen Lebens. Die bewegte Luft (Wind) ermöglicht die Verbreitung vieler Pflanzenformen durch die Samen. Sie übt einen gewissen Ausgeich in den klimatischen Verhältnissen der Kontinente aus. Von vielen Lebewesen wird die atm. Luft zur Fortbewegung benutzt (Vögel, Fliegen usw.) und auch der Mensch benutzt in neuerer Zeit die Atmosphäre in steigendem Maße,um in ihr vermittels Ballons, Luftschiffen und Flugzeugen weitere Entfernungen zurückzulegen. Die Technik benutzt die atmosphärische Luft zur Unterhaltung von Feuerungen zur Erzeugung von Wärme, sie dient als Kühlmittel und in komprimierten Zustande zur Fortbewegung von Flüssigkeiten (Druckluft): in verdünntem Zustand zum Absaugen von Flüssigkeiten aus Niederschlägen (Saugluft).

Flüssige Luft wird verwendet in wissenschaftlichen Laboratorien zur Verflüssigung von Wasserstoff und Helium, für Experimente z. B. zum Gefrierenlassen von Quecksilber, Alkohol, Kohlensäure, Azetylen, von Früchten und Blumen. Quecksilber wird hart und schmiedbar, Azetylen wird fest und brennt beim Entzünden wie Paraffin. Rotes Quecksilberoxyd, Quecksilberjodid und Zinnober erscheinen in flüssiger Luft gelb, gelbgrünes Urannitrat weiß. Flüssige Luft dient in der Kältetechnik zur Erzeugung tiefer Temperaturen und hoher Vakua, mit brennbaren Stoffen gemischt als Oxyliquid als Sprengmittel (s. Sprengstoffe V, 9), besonders aber zur Erzeugung von Sauerstoff und Stickstoff (für die Herstellung von Salpetersäure und von Kalziumzyanamid).

Preis: 1 L flüssige Luft 1,50 M.

Anlagen zur Luftverflüssigung baut: Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth bei München, Abt. Gasverflüssigung.

Literatur:

Claude, Air liquide, Oxygène, Azote, Paris 1909.

Kausch, Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung von flüssiger Luft, 3. Aufl., Weimar 1909.

Giese, Die Verflüssigung der Luft und ihre Zerlegung, Leipzig 1909.

Ed. Schenk.

Luftkalk s. Steine V, A, 5, a.

Luftsteine s. Steine III, 1.

Luminophore s. Leuchtmassen.

Lupinenfaser s. Textilien A, II, b, 9.

Lurgimetall s. Legierungen V, B, 2.

Lüsterfarben s. Farbstoffe II, A, 2.

Lustfeuerwerk s. Sprengstoffe VI, a.

Lustgas s. Stickoxydul.

Lutetium s. Seltene Erden.

Luxsternzement s. Steine V, A, 6.

Lyddit s. Sprengstoffe V, 5, c.

Lykresol s. Desinfektionsmittel 103.

Lysoform s. ebda. 86.

Lysol s. ebda. 104.

Lysolveol s. ebda. 103.

M

Macksche Gipsdielen s. Steine V, A, 2.
Mac Leans Zement s. Steine V, A, 2.
Macles s. Steine I, 6.
Madrasöl s. Fette II, B, 2.
Magerkalk s. Steine V, A, 5, b; c.
Magerungsmittel s. Tonwaren.
Magnalium s. Legierungen III.
Magneyfaser s. Textilien A, II, c, 4.
Magnesia s. Magnesiumoxyd.
Magnesiafluat s. Steine V, K.
Magnesiakalk s. Steine V, A, 5, c.
Magnesiazement s. ebsa. V, A, 5, o.
Magnesit(spat) s. Steine II, B, 2; Farbstoffe I, 27.
Magnesitsteine s. Steine III, 9.
Magnetit s. Steine II, B, 21.

Magnesium, franz.: magnésium; engl.: magnesium). Chemisches Element, Metall, in seinen Eigenschaften zwischen den Erdalkalimetallen und dem Zink stehend. Atomgewicht: 24,3. Zeichen: Mg. Kristallform: hexagonal-holoedrisch.

Struktur feinkörnig bis blätterig, im verarbeiteten Zustand faserig.

Schmelzpunkt 632,5°; in der Glühhitze etwa bei 1100° flüchtig, im Vakuum in Kristallen sublimierend. Bei etwa 400° läßt Magnesium sich durch die üblichen Reckprozesse (Pressen, Walzen) verarbeiten.

Dichte: 1,75.

Ausdehnung durch Wärme: Von — 190 bis + 17°: 0,0000213, von 0 bis + 100°: 0,0000320, bei 18°: 0,0000245.

Die *Wärmeleitfähigkeit* zwischen 0 und 100° ist 0,376.

Die *spez. Wärme* bei gewöhnlicher Temperatur beträgt 0,2234.

An der Luft auf eine Temperatur etwas oberhalb seines Schmp. *erhitzt*, entzündet sich Magnesium und verbrennt mit stark leuchtender weißer Flamme unter Entwicklung eines kräftigen weißen Rauches von Magnesiumoxyd.

Mechanische Eigenschaften: Magnesium ist ein verhältnismäßig weiches Metall. Der Elastizitätsmodul ist 4000. Die Härte ist etwa die des Kalkspates.

Nach Versuchen von Fiedler ist in gegossenem Material die Bruchgrenze rund 14 kg/qmm, die Dehnung 4 bis 8%.

Härte nach Brinell (bestimmt mit einer Kugel von 4 mm Durchmesser und 100 kg Druck): rund 38.

Magnesium verhält sich bei mechanischen Beanspruchungen ähnlich wie Zink, es zeigt allmählich zunehmende Deformation bereits bei verhältnismäßig geringen Belastungen, wenn diese nur lange genug andauern („Nachfließen“ nach Martens). Es zeigt ferner eine ausgeprägte „untere“ und „obere“ Elastizitätsgrenze: 1,18 bzw. 5,80 kg/qmm (nach Tammann).

Die *Farbe* des Magnesiums ist am frischen Schnitt silberweiß und stark glänzend, wird aber an der Luft infolge der Bildung einer dünnen Oxydschicht bald matt und grauweiß. Polierte Flächen haben einen Stich ins Bläuliche.

Die *elektrische Leitfähigkeit* ist bei 0° 24,47 $\times 10^{-4}$, bei 100° 17,5 $\times 10^{-4}$ (Kupfer bei 0° 63,4 $\times 10^{-4}$). Gegen Alkalien und Erdalkalien ist Magnesium elektrisch negativ, es steht in der Spannungsreihe ganz am Anfang; seine Spannung bezogen auf Wasserstoff gleich 0 ist 1,482 Volt.

Chemisches Verhalten: An trockener Luft ist das Magnesium recht beständig, an feuchter Luft läuft es wie Zink grau an und in sehr feuchter entstehen bald kleine weiße Oxydausblühungen. Feiner Staub ist infolge der starken Oxydationsfähigkeit sehr leicht brennbar und sogar selbstentzündlich.

Wasser ruft schon in der Kälte starke Korrosionserscheinungen hervor, siedendes Wasser wird durch Magnesium langsam unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. Seewasser zerfrißt das Metall sehr schnell und weitgehend.

Wasserdampf, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxyde werden durch glühendes Magnesium reduziert. Mit Stickstoff bildet es in der Hitze Magnesiumnitrid.

Glühendes Magnesium brennt in Schwefeldioxyd, indem es dieses zersetzt. Mit Schwefelwasserstoff reagiert es ebenso, dieser greift es aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. In feuchtem Chlor entzündet sich Magnesium bereits bei gew. Temp., dagegen ist kaltes trockenes Chlor ohne Einwirkung.

In wäßrigen Mineralsäuren ist Magnesium leicht löslich, konz. Schwefelsäure greift jedoch nur sehr wenig an, und zwar unter Zersetzung (Entwicklung von Schwefeldioxyd). Organische Säuren greifen im allgemeinen das Magnesium kräftig an, so wirkt kalte verdünnte Essigsäure bereits lösend. Wäßrige Lösungen von Alkalihydroxyden wirken in der Kälte auf das Metall fast gar nicht, beim Erhitzen nur sehr wenig ein, dagegen lösen Alkali-

karbonate und besonders Bikarbonatlösungen vor allem beim Erhitzen recht schnell. Auch Lösungen von Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle greifen das Magnesium unter Entwicklung von Wasserstoff an.

Trockene Oxyde, Hydroxyde und Karbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle werden von Magnesium in der Hitze heftig reduziert, ebenso Oxyde der Schwermetalle sowie Aluminium- und Siliziumoxyd. Auch Silikate vermag das Magnesium zu reduzieren. Mit Schwefel verbindet sich glühendes Magnesium unter glänzender Feuererscheinung zu Magnesiumsulfid.

Mit anderen Metallen bildet das Magnesium leicht chemische Verbindungen, so insbesondere mit Aluminium und Kupfer. Naheres s. unter Legierungen.

Bezüglich der *Haltbarkeit* geht aus dem oben Ausgeführten hervor, daß Magnesium gegen chemische Einwirkungen aller Art außerordentlich empfindlich ist, seine Haltbarkeit ist daher ganz allgemein als gering anzusprechen.

Bearbeitbarkeit: Der Guß des Magnesiums ist wegen seiner Neigung zur Entzündung recht schwierig. Die Verarbeitung durch Walzen, Pressen und Ziehen ist dagegen ohne besondere Schwierigkeiten durchzuführen, insbesondere läßt es sich zu dünnen Blechen auswalzen, für die Warmreckung kommt eine Temperatur von etwa 400° in Betracht.

Um für den technischen Gebrauch den Widerstand gegen korrodierende Einflüsse möglichst günstig zu gestalten, ist die Behandlung des Magnesiums vor der Fertigverarbeitung nach den Patenten von Griesheim-Elektron sehr wichtig[1]). Das Metall enthält nach seiner Herstellung durch Elektrolyse von Magnesiumsalzen immer Beimengungen von diesen Salzen, die besonders fördernd für korrodierende Angriffe wirken. Nach den erwähnten Patenten werden diese Einschlüsse durch besondere Schmelzbehandlungen, insbesondere durch längeres Hindurchleiten von Wasserstoff durch das geschmolzene Metall entfernt.

Mit schneidenden Werkzeugen, also durch Drehen, Hobeln usw., läßt sich Magnesium sehr schlecht bearbeiten, da es stark zum Schmieren neigt. Durch Legieren läßt sich dies beheben.

Verwendung findet Magnesium für Konstruktionszwecke nur in legiertem Zustande als Elektronmetall und auch da nur in verhältnismäßig beschränktem Maße (s. Legierungen). Am wichtigsten ist seine Verwendung als Reduktionsmittel und zur Erzeugung von starken Lichteffekten. Als Reduktionsmittel wird Magnesium gebraucht einmal im chemischen Laboratorium zur Reduktion von Metalloxyden. Ferner wird in der Metallschmelzerei zur Desoxydation von Güssen Magnesium verwandt[2]), jedoch wird es in letzterem Falle meist legiert gebraucht, und zwar mit dem Metall, welches die Hauptmenge der betreffenden Schmelze ausmacht, so wird z. B. zur Herstellung von Güssen aus Kupfer und Kupferlegierungen eine Kupfermagnesiumlegierung als Reduktionsmittel angewandt. Auch in der Stahlgießerei ist es — wie Aluminium — verwandt worden[3]).

Wegen seines hellen weißen Lichtes findet Magnesium Verwendung in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Leuchtsätzen, ferner werden Fackeln, Signallampen usw. unter Benutzung von Magnesium hergestellt. Wegen des hohen Gehaltes des Magnesiumlichtes an chemisch wirksamen Strahlen findet das Metall endlich besonders weitgehende Verwendung als Lichtquelle in der photographischen Technik durch Verbrennen von Magnesiumdraht oder -band oder in der Form von Blitzlichtpulver (s. Photograph. Materialien).

Während des Krieges wurde Reinmagnesium gelegentlich als Leitungsmaterial für elektrische Zwecke benutzt, die Verwendung blieb jedoch vereinzelt und dürfte sich kaum weiterhin halten.

Handelsformen des Magnesiums sind Blöcke, Stangen, Draht, Band und Pulver sowie gekörntes Metall. Das Magnesium des Handels ist häufig durch Zink verunreinigt.

Als Bezugsquelle kommen in Deutschland Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. und Bitterfeld und die Aluminium- und Magnesiumwerke Hemelingen bei Bremen in Betracht.

Magnesium wird hergestellt durch Elektrolyse von Magnesiumchlorid (aus den Staßfurter Salzen). Die Herstellungsmöglichkeit gerade für Deutschland wäre an sich infolge der großen Salzlager fast unbegrenzt, leider ist die technische Verwendungsfähigkeit infolge der geringen Haltbarkeit sehr beschränkt.

Der Preis war vor dem Kriege 15 M. für das kg in Form von Barren und Pulver, für Draht und Band wurden viel höhere Preise — bis 30 M. — bezahlt.

Literatur:

1. DRP. 232 581, 237 774, 237 791.
2. Hüser, Metallurgie **1900**. Eisenzeitung **1909**, **383**. Metalltechnik **1910**, **147**.
3. Geilenkirchen, Stahl und Eisen **1908**, 594.

E. H. Schulz.

Magnesiumchlorid, Chlormagnesium; lat.: magnesium chloratum; frz.: chlorure de magnesium; engl.: chloride of magnesium. Chem. Zus.: $MgCl_2.6H_2O$. Mol.-Gew. 203,36. $MgCl_2$: 46,84 %, H_2O: 53,16 %; für $MgCl_2$: Mol.-Gew. 95,26, Mg: 25,57 %, Cl_2: 74,43 %. Prismatische monokline Kristalle vom spez. Gew. 1,558, die an der Luft außerordentlich zerfließlich sind. Geschmack scharf und bitter. Die Kristalle schmelzen bei 112° unter Zersetzung und es hinterbleibt nach dem Abdampfen infolge Salzsäureverlustes ein Gemenge von Magnesiumchlorid mit Magnesiumoxyd. Bei vorsichtigem Erhitzen erhält man das wasserfreie Salz ohne wesentlichen Salzsäureverlust. Beim Erhitzen eines Gemisches von 50 T. krist. Magnesiumchlorid mit 50 T. wasserfreiem Salz kann der erhaltene Kuchen ohne merklichen Salzsäureverlust auf etwa 300—400° erhitzt werden. Wasserfreies $MgCl_2$ kann erhalten werden durch Erhitzen von $MgCl_2.6H_2O$ im Vakuum auf 175°, durch Überleiten trockenen Chlorwasserstoffs oder durch Erhitzen des krist. Magnesiumchlorids mit Salmiak. Das wasserfreie Salz ist eine weiße durchscheinende Masse, die beim Glühen im Sauerstoffstrome Magnesiumoxyd bildet. Mit Wasserdampf entsteht ebenfalls Magnesiumoxyd neben Salzsäure. Mit Chloriden, Ammoniak und Alkohol bildet Magnesiumchlorid Doppelverbindungen. Das wasserfreie Salz ist in Wasser unter starker Erhitzung löslich.

Volumgewichte der Lösungen in Wasser bei 24° (Schiff):

Vol.-Gew.	Proz. $MgCl_2.6H_2O$	Proz. $MgCl_2$
1,0069	2	0,936
1,0138	4	1,872
1,0207	6	2,808
1,0276	8	3,744
1,0345	10	4,680
1,0415	12	5,616
1,0485	14	6,552
1,0556	16	7,488
1,0627	18	8,424
1,0698	20	9,360
1,0770	22	10,296
1,0842	24	11,232
1,0915	26	12,168
1,0988	28	13,104
1,1062	30	14,040
1,1137	32	14,976
1,1212	34	15,912
1,1288	36	16,848
1,1364	38	17,784
1,1441	40	18,720
1,1519	42	19,656
1,1598	44	20,592
1,1677	46	21,528
1,1756	48	22,464
1,1836	50	23,400
1,1918	52	24,336
1,2000	54	25,272
1,2083	56	26,208
1,2167	58	27,144
1,2252	60	28,080
1,2338	62	29,016
1,2425	64	29,952
1,2513	66	30,888
1,2602	68	31,824
1,2692	70	32,760
1,2783	72	33,696
1,2875	74	34,632
1,2968	76	35,568
1,3063	78	36,504
1,3159	80	37,440

Elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung bezogen auf Quecksilber von 0° C:

%-Gehalt	Temp.	Leitfähigkeit
0,0073	18°	142.10^{-10}
0,015	18°	291.10^{-10}

Gewichtsanalytische Bestimmung: Die löslichen Magnesiumsalze werden mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Natriumphosphat im Überschusse versetzt. Nach 12 Stunden wird das ausgeschiedene Ammoniummagnesiumphosphat filtriert, mit einer Mischung von 1 T. Ammoniakflüssigkeit und 3 T. Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht: Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$.

Verwendung: Magnesiumchlorid dient zur Herstellung von Chlor nach Neutralisation mit Magnesiumkarbonat durch Verdampfen zur Trockne und starkes Erhitzen an der Luft (Spaltung in MgO und Cl_2) oder durch Mischen mit Magnesiumoxyd zur Herstellung von Briketts, die dann im Schachtofen beim Durchleiten heißer Luft ebenfalls in MgO und Chlor gespalten werden. Zur Herstellung von Waschmitteln (32 bis 34° Bé) und anderen Ersatzprodukten der chemischen Industrie, von met. Magnesium, durch Reduktion mit met. Natrium oder durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid oder Karnallit, von Desinfektionsmassen, von künstl. Holz, Holzstuck, Xilolith, Steinholz aus Sägespänen und Magnesiumchlorid, als Appreturmittel für gefärbte und ungefärbte Gewebe (beschwerend und porenfüllend), zum Karbonisieren von Wolle (6—7° Bé starke Lösung), von Magnesiazement (Sorelzement) für sehr harte wetterbeständige Bauornamente, Bildsäulen, Schleifsteine. Auf 2,12 kg Magnesiaoxydhydrat soll man

nicht mehr als 1 kg wasserfreies Magnesiumchlorid verwenden (Woy, Z. f. öff. Ch. 1912, 84); als Staubbindemittel.

Deutsche Produktion an Magnesiumchlorid:

Jahr	Menge in t	Wert in 1000 M.
1890	14 958	300
1895	17 031	211
1900	25 730	500
1905	29 017	500
1907	32 891	500
1908	29 775	562

Deutschlands Ausfuhr an Magnesium- und Kalziumchlorid nach Menge und Wert:

Jahr	Menge in t	Wert in 1000 M.
1905	21 707	857
1906	27 000	1084
1907	29 566	1183
1908	27 538	1101
1909	31 326	1316
1910	35 320	1678
1911	43 896	2457
1912	39 080	2103
1913	55 505	2742

Ausgeführt wurden im Jahre 1913: nach Frankreich 4373,3 t, nach Großbritannien 10180,9 t, nach Österreich-Ungarn 7565,8 t, nach Rußland 4911,7 t, Schweiz 3263,6 t, Britisch-Indien 4770,2 t, Vereinigte Staaten 6877,1 t.

Preise: Magnesiumchlorid,

tech. krist.	% kg M.	11,00
„ geschmolzen	„ „ „	10,00
raffin. krist.	„ „ „	33,00
„ entwassert	„ „ „	44,00
„ geschmolzen	1 „ „	1,00
chem. rein. krist.	% „ „	43,00
„ „ entwassert	„ „ „	80,00
„ „ geschmolzen	1 „ „	1,70

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; „Concordia“, chem. Fabrik auf Aktien, Leopoldshall-Staßfurt; Gewerkschaft Wilhelmshall, Anderbeck bei Halberstadt; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze vor Hannover; Kaliwerk Krügershall AG., Halle a. S.; Fr. Müller, chem. Fabriken, Leopoldshall-Staßfurt; Norddeutsche chemische Fabrik Harburg, Harburg a. d. Elbe; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt; Schachnow u. Wolff, Leopoldshall bei Staßfurt; Staßfurter chemische Fabrik vorm. Vorster u. Grüneberg AG., Staßfurt; Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall AG., Leopoldshall-Staßfurt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiumhydrat: lat.: magnesium hydroxydatum; frz.: magnésie hydraté; engl.: hydrated magnesium. Chem. Zus.: $Mg(OH)_2$. Mol.-Gew. 58,38. MgO: 69,13%, H_2O: 30,87%. Weißes weiches Pulver, das beim Trocknen bei 100° in eine halbdurchsichtige spröde Masse übergeht. Löslich in 55000 T. kalten oder 36000 T. heißen Wassers. Die Löslichkeit wird erhöht bei Zusatz von Alkali und Ammoniumsalzen. Reagiert alkalisch. In Sauren zu löslichen Magnesiumsalzen leicht löslich. Bei schwachem Glühen gibt es Wasser ab und geht in Magnesiumoxyd über.

Magnesiumhydroxyd dient zur Herstellung von Magnesiumsuperoxyd, in der Emailtechnik als Stellmittel, um die feinen Glasteilchen in fertigen Emailmassen in der Schwebe zu halten.

Preis: Magnesiumhydrat . % kg M. 150,00.

Bezugsquellen: Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Magnesiumkalkzement s. Steine V, A, 5, e.

Magnesiumkarbonat, kohlensaure Magnesia; lat.: magnesium carbonicum, magnesia alba; frz.: carbonate de magnésie; engl.: carbonate of magnesium. Chem. Zus.: $MgCO_3$. Mol.-Gew. 84,36. MgO: 47,84%, CO_2: 52,16%. Leicht zerreibliches geschmackloses weißes Pulver vom spez. Gew. 2,9—3,1, als basisches Karbonat $Mg_4(CO_3)_3H_2O_2 . 3\,H_2O$, vom spez. Gew. 2,18 zerfällt es beim Erhitzen in Magnesiumoxyd, Kohlensaure und Wasser. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 0,1 g $MgCO_3$. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch. In kalten Lösungen von Alkalikarbonaten und löslichen Kalisalzen leichter löslich. Beim Erhitzen der Lösungen fällt ein Teil des gelösten Salzes aus. Löslich in Ammoniumchlorid, -nitrat, -sulfat, -karbonat.

Das wasserfreie Salz bildet den natürlich vorkommenden Magnesit (s. a. Steine II, B, 2). Die im Handel vorkommenden Sorten wie Magnesia alba, bezeichnet mit Magnesia anglica, crystallisata

und germanica entsprechen meist der Formel $5MgO.4CO_2.7H_2O$ und enthalten MgO: 39,84 %, CO_2: 35,05 %, H_2O: 25,11 %. — Verunreinigungen: Alkalikarbonat, SO_3, Cl, SiO_2, CaO, Al_2O_3, MnO.

Verwendung: In der Medizin als gelindes Abführmittel, zur Herstellung von Magnesia usta (MgO) und Kohlensäure und anderen Magnesiumsalzen, als Füllmittel für Kautschuk, für Dünndruck- und Zigarettenpapier, als Putz- und Zahnpulver, als Verdünnungsmittel für Farben, als Stellmittel in der Emailtechnik, um die feinen Glasteilchen in der Emailmasse in der Schwebe zu halten.

Deutscher Außenhandel in künstl. kohlensaurer Magnesia:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	120	—	143	—
1908	37,7	14	379	147
1909	101,3	30	398	119
1910	177	53	477	143
1911	157	47	737	310
1912	106	30	831	332
1913	70,4	18	1148,7	411

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: aus England 25,8 t, von Holland 6,9 t; ausgeführt wurden: nach Frankreich 408,2 t, nach Österreich-Ungarn 126,2 t.

Preise: Magnesiumkarbonat,
rein, leicht, in Stücken % kg M. 48,00
„ „ in Pulver . „ „ „ 50,00
tech., schwer . . . . . „ „ „ 55,00
chem. rein . . . . . . „ „ „ 150,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; „Lipsia" chem. Fabrik AG., Mügeln (Bez. Leipzig); Rheinische Kohlensäure-Industrie, GmbH.; Hönningen a. Rh.; Neupert u. Co., Wunsiedel (Bayern); Saline Lüneburg, Lüneburg; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt; Wesenfeld, Dicke u. Co., Barmen.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, handb. der anorg. Chemie, 2, 2.

Ed. Schenk.

Magnesiumoxyd Magnesia, gebrannte Magnesia, Talkerde, Ätzmagnesia; lat.: magnesium oxydatum, magnesia usta; frz.: oxyde de magnésie; engl.: oxide of magnesium. Chem. Zus.: MgO. Mol.-Gew. 40,36. Mg: 60,36 %, O: 39,64 %. Weißes, weiches voluminöses Pulver vom spez. Gew. 3,2 bis 3,6, das selbst bei Weißglut nicht schmelzbar und nicht flüchtig ist. Im Knallgasgebläse ist es teilweise schmelzbar. Weißglühendes Magnesiumoxyd besitzt dasselbe Lichtemissionsvermögen wie brennendes Magnesium. Bildungswärme Mg, O = 145,86 kcal. Magnesiumoxyd reagiert mit feuchtem Lackmuspapier alkalisch. Wenig löslich in Wasser: 100 ccm Wasser lösen bei 15° 0,0008 g, bei 100°: 0,004 g MgO. Löslich in 2 T. geschmolzenem Kaliumhydroxyd. Stark geglühtes Magnesiumoxyd ist in Säuren schwer, gewöhnliches Magnesiumoxyd in verd. Säuren leicht löslich. Bei Rotglut wird es durch Chlorgas in Magnesiumchlorid und Sauerstoff umgesetzt. Geschmack- und geruchlos.

Verwendung: Magnesiumoxyd dient zur Herstellung feuerfester Tiegel und Geräte für hohe Temperaturen, zur Herstellung künstlicher Steine, von hydraulischem Mörtel, von Magnesiazement (Sorels Magnesiazement), der wegen seiner Festigkeit, schönen Aussehens und Politurfähigkeit sich besonders für Innenbauten eignet (Brennen von Magnesit bei niederer Temperatur und Vermischen mit 20—30° Bé starker Magnesiumchloridlösung mit Sand zu einem dunnen Brei, so daß das Produkt 10 % $MgCl_2$ enthält, und Pressen in Formen), zur Herstellung von Kitten, als Füllmasse für Kautschuk, zur Herstellung von künstlichem Meerschaum mit verschiedenen Zusätzen wie Zinkoxyd, Kasein, von weißem Zement aus Magnesiumoxyd, Gips und Magnesiumsulfat (DRP 116056), als Zusatz zur Masse für Grundemail zum Emaillieren von Gußeisen und Blechgefäßen, ferner wird es verwendet zur Fabrikation von Leuchtstiften, in der Medizin, als Gegengift bei Arsenvergiftungen.

Preise: Gebrannte Magnesia
tech. rein, leicht . . . % kg M. 130,00
„ „ . . . „ „ „ 115,00
chem. rein, sehr leicht
D.A.V. . . „ „ „ 160,00
„ „ schwer D.A.V. „ „ „ 235,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Deutsche Solvay-Werke AG., Bernburg; Saline Lüneburg, Lüneburg; Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt. Anlagen zur Herstellung von Magnesiumoxyd baut: Siegfried Barth, Düsseldorf II.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.

Ed. Schenk.

Magnesiumperhydrol s. Desinfektionsmittel 39.

Magnesiumsilikat s. Farbstoffe I, 60.

Magnesiumsulfat, Bittersalz, Epsomsalz, englisches Salz, Saidschützer, Sedlitzer Salz; lat.: magnesium sulfuricum; frz.: sulfate de magnésie; engl.: sulphate of magnesium. Chem. Zus.: $MgSO_4.7H_2O$. Mol.-Gew. 246,53. MgO: 16,37%, SO_3 = 32,48%, H_2O: 51,15%. Farblose rhombische Säulen von unangenehm bitterem und salzigem Geschmack. Spez. Gew. 1,685—1,75. Verwittert an trockener Luft. Beim Erhitzen bis 132° entweichen 6 Mol. Kristallwasser, das 7. Mol. entweicht bei 238°. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an und ist in Wasser unter Wärmeabsorption löslich.

Löslichkeit von Magnesiumsulfat in 100 T. Wasser bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	g $MgSO_4.7H_2O$	Temp.	g $MgSO_4.7H_2O$
0	26,9	55	52,7
5	29,3	60	55,0
10	31,5	65	57,3
15	33,8	70	59,6
20	36,2	75	61,9
25	38,5	80	64,2
30	40,9	85	66,5
35	43,3	90	68,9
40	45,6	95	71,4
45	48,0	100	73,8
50	50,3	105	77,9

Volumgewicht der Lösungen in Wasser von 15° C (Gerlach):

Vol.-Gew.	Proz. $MgSO_4$	Proz. $MgSO_4.7H_2O$
1,02062	2	4,097
1,04123	4	8,185
1,06229	6	12,292
1,08379	8	16,390
1,10529	10	20,487
1,12806	12	24,585
1,15083	14	28,682
1,17420	16	32,780
1,19816	18	36,877
1,22212	20	40,975
1,24718	22	45,072
1,27225	24	49,170
1,28802	25,25 (ges.)	51,726

100 T. Alkohol von 10% lösen bei 15° 39,3 T. $MgSO_4.7H_2O$,
100 T. Alkohol von 20% lösen bei 15° 21,3 T. $MgSO_4.7H_2O$,
100 T. Alkohol von 40% lösen bei 15° 1,62 T. $MgSO_4.7H_2O$.
1 g Magnesiumsulaft löst sich in 47,33 ccm Alkohol von D = 0,941.

Aus der wässrigen Lösung kristallisiert Magnesiumsulfat bei 70° mit 6 Mol., bei 0° mit 12 Mol. Kristallwasser. Magnesium-

Elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung bezogen auf Quecksilber von 0° C:

%-Gehalt	Temp.	Leitfähigkeit
0,0006	17,88°	1160.10^{-12} [1]
0,0059	17,89°	9517.10^{-12} [1]
0,058	17,93°	7154.10^{-11} [1]
0,57	17,64°	4707.10^{-10} [1]
5	15°	2470.10^{-9}
5,678	17,64°	2703.10^{-9}
10	15°	3880.10^{-9}
15	15°	4500.10^{-9}
20	15°	446.10^{-8}
25	15°	389.10^{-8}

[1]) Bezogen auf Quecksilber von 1° C.

sulfat bildet mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, die mit 6 Mol. Wasser in monoklinen Prismen kristallisieren. Quantitative Bestimmung: Wie bei Magnesiumchlorid.

Verwendung: In der Medizin (als Abführmittel), zur Herstellung loslicher Appreturmassen z. B. 50 g Dextrin, 50 g Bittersalz und 5 g Monopolseife pro 1 kg Appreturmasse, zur Herstellung von Dextrin durch Behandlung von Starke mit Magnesiumsulfat; zur Appretur von Geweben; in der Färberei von Wolle mit Anilinfarben; zum Entfärben von Rübensäften an Stelle von Magnesiumchlorid; als Düngemittel (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 4, 1086), zur Herstellung von Eispapier; in Verbindung mit Borax als Flammenschutzmittel. Magnesiumsulfat ist Ausgangsprodukt für andere chemische Verbindungen, z. B. für Natriumsulfat durch Umsetzen mit Kochsalz in der Winterkälte, für Magnesia alba durch Fallung mit Sodalösung, z. B. 100 T. $MgSO_4.7H_2O$ in 100 T. Wasser mit 125 T. Soda krist. und Erwärmen auf 80° C, für Permanentweiß, für Magnesiumsuperoxyd und Natriumsuperoxyd.

Deutscher Außenhandel an Bittersalz:

Jahr	Einfuhr[1])		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	46	2	13 480	485
1906	342	13	12 157	438
1907	796	30	13 547	490
1908	327	12	13 414	403
1909	145	5	16 989	490
1910	284	11	18 300	774
1911	409	16	21 265	990
1912	660	25	22 221	1019
1913	393	15	27 750	1257

[1]) Einfuhr an Bittersalz einschließlich Kalzium- und Magnesiumchlorid.

Ausgeführt wurden im Jahre 1913: nach Frankreich 5151,8 t, nach Großbritannien 2984,6 t, nach Britisch-Indien 4616,7 t, nach den Vereinigten Staaten 4681,6 t.

Deutschlands Produktion an Bittersalz nach Menge und Wert:

Jahr	Menge in t	Wert in 1000 M.
1890	26 376	319
1895	26 028	429
1900	48 591	612
1905	58 758	895
1907	41 105	870
1908	42 976	826

Deutschlands Produktion an Kali-Magnesiumsulfat:

Jahr	Menge in t	Wert in 1000 M.
1890	11 094	859
1895	9 877	776
1900	15 368	1122
1905	34 032	2554
1907	33 368	2654
1908	33 149	2783

Verbrauch Deutschlands:
1905: 45 300 t,
1907: 20 600 t,
1908: 20 000 t.

Preise: Magnesiumsulfat
gerein. techn., krist. . . % kg M. 6,00
doppelt gerein., krist.. . „ „ „ 12,00
„ „ entwässert „ „ „ 23,00
chem. rein, krist.. . . . „ „ „ 17,00
„ „ entwässert . 1 „ „ 26,00

Bezugsquellen: Gebrüder Borchers, Goslar; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Wülfel, Juch u. Dittmar, Hannover-Wülfel (chem. rein); Concordia, chem. Fabrik auf Aktien, Leopoldshall-Staßfurt; Fr. Müller, chem. Fabriken, Staßfurt-Leopoldshall; Norddeutsche chem. Fabrik Harburg, Harburg a. d. Elbe; Schachnow u. Wolff, Leopoldshall-Staßfurt; Staßfurter chem. Fabr. vorm. Vorster u. Grüneberg AG., Staßfurt; Vereinigte chem. Fabriken zu Leopoldshall-Staßfurt AG., Leopolshall-Staßfurt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.

Ed. Schenk.

Magnesiumsuperoxyd s. Desinfektionsmittel 39.

Magneteisen s. Steine II, B, 21.
Magnoliametall s. Legierungen V, B, 2.
Mahagoni s. Holz VII, 20.
Mahagonibraun s. Farbstoffe I, 19; 29; 61.
Mahwabutter, Konstanten s. Fette II, A.
Maillechort s. Legierungen II, a.
Mais s. Stärke.
Maisöl, Konstanten s. Fette II, A.
Maizena s. Stärke.
Majolika s. Tonwaren.
Mako s. Textilien unter Baumwolle.
Malachit s. Steine I, 15.
Malachitgrün s. Farbstoffe I, 53.
Malergold s. Gold, chem.
Malerweiß s. Farbstoffe I, 17.
Malhornfarben s. Farbstoffe II, A, 1.
Mallebreïn s. Desinfektionsmittel 47.
Malletrinde s. Gerbstoffe 5.
Malta s. Steine V, L.
Maltobiose s. Zucker 4.
Maltose s. Zucker 4.
Malzzucker s. ebda.
Mammut s. Steine V, N.

Mangan: franz.: manganèse; engl. manganese. Chemisches Element, Metall. Zeichen Mn. Atomgewicht 54,93[1]). 2, 3, 4, 6 u. 7-wertig. Hat in den höheren Wertigkeitsstufen metalloiden Charakter.

Formarten: Außerordentlich hart und spröde. Durch Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Amalgam ist Mangan als schwarzer pulvriger Schwamm zu erhalten. Sonst je nach der Darstellung kristallinisch oder in farnartigen Kristallen[2]).

Kolloides Mangan durch elektrische Zerstaubung in organischer Flüssigkeit zu erhalten. Farbe braunschwarz bis schwarz[3])

Schmelzpunkt: Je nach dem Reinheitsgrad sehr verschieden. Bei sehr reinem Metall (99,4 % Mn) 1245°[4]). Andere neuere Bestimmungen s. [4]).

Siedepunkt: 1900°[5]). Ältere Literatur[6]).

Dichte: Je nach der Darstellungsart und dem Reinheitsgrad (Kohelgehalt) etwas verschieden. 7,10 bis 8,03. Ziemlich reines Metall 7,14 bis 7,21[7]). Die Dichte des schwammartigen Metalls aus dem Amalgam bei 4° ist 7,47[8]).

Atomvolumen: 7,7[9]).

Dampfspannung: Kohlenstoffhaltiges Mangan beginnt sich bereits bei einer wenig über den Schmp. liegenden Temperatur zu verflüchtigen[10]).

Spezifische Wärme: Bei 50° absolut 0,0229 cal/g Grad[11]). Bei —100° 0,0979; bei 0° 0,1072; bei 300° 0,1309; bei 500° 0,1652 cal/g Grad[12]).

Atomwärme: Bei 50° absolut 1,26[11]). Bei —100° 5,38; bei 0° 5,9; bei 100° 6,29; bei 300° 7,20; bei 500° 9,09[12]).

Umwandlungswärme des selbstentzündlichen

schwammartigen Mangans in das gewöhnliche geschmolzene 3,8 kcal/Atom[13].

Lösungswärme: In verdünnter Salzsäure 49,7 cal[14]); bei selbstentzündlichem aus dem Amalgam erhaltenen Mn 53,2 cal; nachdem dieses durch Erhitzen die Selbstentzündlichkeit verloren hat, 52,8 cal[15]).

Brennbarkeit: Mangan verbrennt im Stickstoffstrom bei 1210 bis 1220° mit stark rauchender Flamme[16]). Durch Destillation aus dem Amalgam erhaltenes schwammartiges Mangan ist selbstentzündlich und verbrennt an der Luft unter Funkenregen[17].

Verhalten gegen mechanische Beanspruchung: Hart und spröde. Bei 1250 kg/qcm Ausdehnung auf 7,6 cm 29,7 % (0,207 % Verunreinigung)[18]).

Härte: Mangan ist außerordentlich hart, ritzt Glas und Stahl, wird von einer Stahlfeile nicht angegriffen. Härte nach dem System von Rydberg etwa 5,0[19]).

Zusammendrückbarkeit: Mittlere Volumänderung auf 0,987 atm 0,7 . 10^{-6} [20]).

Absorption von Gasen im geschmolzenen Metall[21]). Mangan okkludiert in der Glühhitze Stickstoff[22]).

Optische Eigenschaften: Absorptionsindex für 579 $\mu\mu$ = 3,89[23]). Brechungsindex für 579 $\mu\mu$ = 2,49[23]), spez. Brechungsvermögen 0,22, Refraktionsäquivalent 12,2, in Permanganaten 26,2[24]). Dispersion[25]). Reflexionsvermögen für 579 $\mu\mu$ = 63,5 %[23]).

Farbe: Grauweiß wie helles Roheisen; oft etwas rötlich metallisch glänzend. Farbe der Manganoverbindungen meist weiß bis rosa, der Manganate meist grün, der Permanganate violett.

Lichtausstrahlung: Manganverbindungen fluoreszieren im Vakuum unter dem Einfluß elektrischer Entladungen[26]), Manganverbindungen sind oft wichtige Beimengungen fluoreszierender und phosphoreszierender Substanzen[27]).

Spektralanalyse: Anzahl der Linien im Bogenspektrum 865, im Funkenspektrum 1216[28]). Photographien des Spektrums[29]). Linien des Bogenspektrums[30]). Linien des Funkenspektrums[31]). Ultraviolettes Spektrum[32]). Das Absorptionsspektrum zeigt charakteristische Banden[33]). Der Dampf absorbiert im Rot und Blau mit kannellierten Banden[34]). Literatur über das Manganspektrum[35]).

Elektrisches Leitvermögen von stickstoffhaltigem Mangan 18,2 bis 22,7 . 10^4 reziproke Ω für den Zentimeterwürfel[36]).

Magnetische Eigenschaften: Paramagnetisch, schwach ferromagnetisch[37]). Suszeptibilität zwischen —170° und +250° unveränderlich, zwischen —250° und +1015° abnehmend[38]), bezogen auf die Masseneinheit und das Vakuum = 0 bei 18° + 11 . 10^{-6}, bei 1000° 20 . 10^{-6} [39]). Molekulare Suszeptibilität der paramagnetischen Mangansalze[40]). Atommagnetismus bezogen auf Fe in $FeCl_3$ = 100, im Manganikaliumoxalat 70,58, im Manganifluorkalium 43,25[41]).

Elektrolytische Eigenschaften: Bildungswärme des Ions 25 1000 cal/Grammäquivalent[42]).

Radioaktive Eigenschaften: Mangan soll positive „Moserstrahlen" aussenden[43]).

Verhalten gegen Röntgenstrahlen: Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen = 100[44]). Das Röntgenspektrum zeigt eine stärkere (α) und eine schwächere (β) Linie[45]).

Die *Haltbarkeit* der blanken Oberfläche ist je nach der Darstellungsweise verschieden. Aus Manganofluorid durch Reduktion mit Natrium gewonnenes Mangan läuft beispielsweise in poliertem Zustand an der Luft nicht an. Dagegen läuft das durch Reduktion mit Magnesium erhaltene Mangan in feuchter Luft bräunlich an. Mangan ist an der Luft im allgemeinen unbegrenzt lange haltbar[46]). Unreines Mangan oxydiert sich an der Luft, namentlich wenn diese feucht ist.

Bearbeitbarkeit: Spröde, läßt sich im Stahlmörser pulverisieren. Politurfähig. Sehr hart, so daß es von einer Stahlfeile kaum angegriffen wird.

V. Engelhardt.

Chemische Eigenschaften: Mangan wird von konz. Schwefelsäure beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure gelöst. Verdünnte Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure lösen Mangan unter Wasserstoffentwicklung. Konzentrierte Salpetersäure wirkt auf fein verteiltes Mangan unter heftiger Reaktion ein. Eine Lösung von Ammoniumchlorid bildet mit Mangan unter Freiwerden von Wasserstoff und Ammoniak Manganchlorür-Ammoniumchlorid. $MnCl_2 . 2NH_4Cl$.

Verwendung: Met. Mangan dient zur Herstellung von Manganstählen, von Legierungen mit Kupfer, Zinn, Zink- oder Nickel (s. d.) und als Zusatz zu solchen Güssen.

Preise: Mangan,

techn. (92 % Mn u. 7 % C)	1 kg	5,00
rein (frei von Kohlenstoff und Eisen)	% kg M.	500,00
chem. rein geschmolzen,	1 kg M.	16,00

Bezugsquellen: Th. Goldschmidt AG., chemische Fabrik und Zinnhütte, Abt. Thermit, Essen; Isabellenhütte, GmbH. in Dillenburg (Hessen-Nassau); Gebr. Kemper, Olpe in Westfalen.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie 3, 2.

Ed. Schenk.

Verwendbarkeit: Mangan wird namentlich als Bestandteil zahlreicher Legierungen benutzt. Es reduziert in den Legierungen die Oxyde, welche die Festigkeit herabsetzen. In größeren Mengen zugesetzt erhöht es die Härte, Politurfähigkeit und Homogenität ohne die Festigkeit zu beeinträchtigen.

Die wichtigsten Manganlegierungen sind:

a) Ferromangan, Spiegeleisen. In dieser Form dient Mangan zur Entschwefelung des Roheisens und zur Rückkohlung des schmiedbaren Eisens s. d.[47]).

b) Manganbronzen z. B. 13,48 Teile Mn, 83,45 T. Cu, 1,24 T. Fe, 0,11 T. C, gelblichgrau; oder 16,86 T. Mn, 81,03 T. Cu, 1,67 T. Fe, 0,06 T. C, gelblichweiß, s. a. [48]) (s. Legierungen).

c) Manganin. Diese Legierung findet Verwendung als Material für Präzisionswiderstände. Manganin besteht aus: 84% Kupfer, 12% Mangan, 4% Nickel. Es wird von der Isabellenhütte in Dillenberg hergestellt. Der Mangangehalt des Manganins bedingt einen kleinen Temperaturkoeffizienten, der Nickelgehalt eine Verringerung der Thermokraft. Bei 30° ist das Maximum des elektrischen Widerstandes vorhanden, doch ist der Temperaturkoeffizient außerordentlich gering, etwa 1 bis 2 hundertausendstel je Grad. Die Thermokraft gegen Kupfer ist nur 2 Mikrovolt je Grad. Der spez. Widerstand ist groß, $0{,}42.10^{-4}$ für den Zentimeterwürfel. Die Dichte ist 8,3[49]).

d) Ferromagnetische Manganlegierungen. Manganlegierungen sind oft ferromagnetisch, ohne daß es die Komponenten sind (Heuslersche Legierung). Z. B. ist eine Legierung aus 30%igem Mangankupfer mit Aluminium oder Zinn stark ferromagnetisch. Ähnlich verhalten sich Legierungen mit Arsen, Antimon und Wismut, dagegen wird Mangankupfer durch Kohlenstoff, Silizium und Phosphor nicht magnetisch. Manganaluminiumbronzen haben einen Sättigungswert, der etwa $^3/_5$ von dem des Gußeisens beträgt, und der sich durch künstliches Altern steigern läßt. Bei hoher Temperatur verschwindet der Magnetismus[50]).

Literatur:

1. Internationale Atomgewichte für 1916 (1918 kein neuer Beschluß); Ber. chem. Ges. **51**, 8 (1918).
2. Gmelin-Kraut, Handb. d. Ch. III_2. 224 (1907).
3. Svedberg, Ber. chem. Ges. **39**, 1705 (1906); Zentrbl. **1906 II**, 82.
4. Heräus, Z. El. Chem. **8**, 185 (1902); Zentrbl. **1902 I**, 1075. Levin u. Tamann, Z. anorg. Ch. **47**, 136 (1905). Doerinkel, ebd. **50**, 117 (1906). Williams, ebd. **55**, 1 (1907). Burgess, Bull. Bur. Stand. **3**, 345 (1907). Zentrbl. **1908 I**, 341. Sahmen, Z. anorg. Ch. **57**, 1 (1908). Zemcžužny, Efremow, ebd. **57**, 243 (1908). Hindrichs, ebd. **59**, 414 (1908). Burgess u. Wattenberg, ebd. **82**, 361 (1913).
5. Greenwood, Proc. Roy. Soc. Ser. A. **82**, 396 (1909); Zentrbl. **1909 II**, 1198.
6. Jordan, Compt. rend. **86**, 1374 (1889); **116**, 752 (1893). Moissan, ebd. **116**, 1429 (1893); **142**, 425 (1906). Lorenz u. Haussler, Z. anorg. Ch. **3**, 225 (1893).
7. Brunner, Pogg. Ann. **101**, 264 (1857); Dingl. Journ. **146**, 44 (1857).
8. Prelinger, Chem. Monatsh. **14**, 367 (1893).
9. Richards, Z. El. Chem. **13**, 519 (1907); Zentrbl. **1907 II**, 1143.
10. Lorenz u. Heusler, Z. anorg. Ch. **3**, 225 (1893).
11. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89**, 158 (1913); Zentrbl. **1913 II**, 1360.
12. Lämmel, Ann. Phys. (4) **16**, 551 (1905). S. a. Richards u. Jackson, Z. Physik. Ch. **70**, 414 (1910). Stücker, Ber. Akad. Wien **114** (2a), 657 (1905).
13. Guntz, Compt. Rend. **122**, 466 (1896).
14. Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. 7. Aufl. 1908, 3_2 224.
15. Guntz u. Ferée, Bull. Soc. chim. (3) **15**, 132 (1896).
16. Heräus, Z. El. Chem. **8**, 185 (1902).
17. Gmelin-Kraut, l. c. 224.
18. Roberts Austen, Proc. Roy. Soc. **43**, 425 (1888), Chem. News **57**, 133 (1888).
19. Rydberg, Z. physik. Ch. **33**, 353 (1900).
20. Richards, Z. El. Chem. **13**, 519 (1907); Zentrbl. **1907 II**, 1143.
21. Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) **7**, 155 (1876).
22. Lidow, J. russ. phys. Ges. **35**, 1238 (1904); Zentrbl. **1904 I**, 1127.
23. v. Wartenberg, Verh. d. phys. Ges. **12**, 105 (1910); Zentrbl. **1910 I**, 1098.
24. Gladstone, J. B. (1896) 172.
25. Fréedérickzs, Ann. Phys. (4) **34**, 780 (1911); Zentrbl. **1911 I**, 1626.
26. Lecoqu de Boisbandran, Compt. rend. **103**, 468, 629, 1064 (1886).
27. Becquerel, Compt. rend. **103**, 1098 (1886); **107**, 892 (1888). Klatt u. Lenard, Wied. Ann. **38**, 90 (1889). Mourelo, Compt. rend. **129**, 1236 (1899). Grüne, Ber. chem. Ges. **37**, 3076 (1904). Chininfabrik Braunschweig, DRP. 163 648 (1905).
28. Exner u. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig u. Wien 1911, 1. Bd. S. 35.
29. Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente, Jena 1905, Tafel 10, 19, 20.
30. Hasselberg, Abh. Akad. Stockholm **30**, 1897. Fritsch, Diss. (1904). Ann. Phys. (4) **16**, 793 (1905). Eder u. Valenta, Sitzber. Wien. Akad. **119**, 2a. Fuchs, Z. f. wiss. Phot. **14**, 239 (1915). Exner u. Haschek, l. c. 1. Bd. S. 49; 2. Bd. S. 118.

31. Eder u. Valenta, Sitzber. Wien. Akad. **118,** IIa 511 (1909); Zentrbl. **1909 II,** 1718. Exner u. Haschek, l. c. 1. Bd. S. 62, 3. Bd. S. 108.
32. Exner u. Haschek, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Leipzig u. Wien 1902—1904, 1. Bd. S. 23, 2. Bd. S. 87, 3. Bd. S. 30, 4. Bd. S. 73.
33. Lambert, Compt. rend. **141,** 357 (1905).
34. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, 3. Bd. Leipzig 1905, S. 333.
35. Kayser, l. c. 5. Bd., Leipzig 1910, S. 726—728.
36. Shukow, s. Landolt Börnstein 4. Aufl. S. 1073.
37. Ihde, Ann. Phys. (4) **41,** 829 (1913); Zentrbl. **1913 II,** 847.
38. Owen, Ann. Phys. (4) **37,** 657 (1912); Zentrbl. **1912 I,** 1957.
39. Honda, Ann. Phys. (4) **32,** 1027 (1910).
40. Liebknecht u. Wills, Ber. chem. Ges. **33,** 443 (1900).
41. Wiedemann, Ann. Phys. (2) **32,** 452 (1887).
42. Ostwald, Grundriß d. allgem. Chem. 4. Aufl. 1909, S. 309.
43. Piltschikow, Phys. Z. **7,** 69 (1906).
44. Glasson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **15,** 437 (1910); Zentrbl. **1910 II,** 780.
45. Moseley, Phil. Mag. (6) **27,** 703 (1914); **26,** 1024 (1913); Zentrbl. **1914 I,** 448 (1870).
46. Brunner, Pogg. Ann. **101,** 264 (1857). Goldschmidt, Z. El. Chem. **4,** 494 (1898).
47. Priwoznik, Z. f. Berg- u. Hüttenwesen **59,** 582 (1911); Zentrbl. **1912 I,** 98.
48. Mitteilungen der technischen Versuchsanstalt Berlin 1893 S. 292, 1895 S. 29. Ledebur, Die Legierungen, 2. Aufl. Berlin 1898.
49. Feussner u. Lindeck, Wiss. Abhandl. PTR. **2,** 501 (1895). Jäger, Elektrische Meßtechnik, Leipzig 1917, S. 261.
50. Hausler, Sitzber. Naturf. Ges. Marburg Juni 1903. Verh. d. phys. Ges. **5,** 219 (1903). Hausler, Stark u. Haupt, Verh. d. phys. Ges. **5,** 220 (1903). Take, Verh. d. phys. Ges. **7,** 133 (1905), Asteroth, Verh. d. phys. Ges. **10,** 21 (1908). Häusler u. Richarz, Z. anorg. Ch. **61,** 265 (1909). Dessau, Die physikalischen Eigenschaften der Legierungen, Braunschweig 1910, S. 201.

V. Engelhardt.

Manganbister s. Mangansulfut; Farbstoffe I, 61.
Manganbraun s. Farbstoffe I, 61; 90.
Manganbronze s. Legierungen I, a, I, b, 5; I, c, 3.

Manganchlorür, lat.: manganum chloratum; frz.: chlorure de manganèse; engl.: chloride of manganese. Chem. Zus.: $MnCl_2.4H_2O$. Mol.-Gew. 198,00. Mn: 27,78%, Cl: 35,86%, H_2O: 36,36%. Rosenrote, monokline Kristalle vom spez. Gew. 1,56, die an der Luft rasch zerfließen. Über konz. Schwefelsäure verlieren die Kristalle 2 Mol. Kristallwasser, bei 100° 3 Mol. Kristallwasser. Beim Erhitzen auf 200 bis 300° tritt Zersetzung unter Abscheidung von Salzsäure und Bildung basischen Chlorids ein, ohne daß hierbei das letzte Mol. Kristallwasser entweicht. Wasserfreies Manganchlorür bildet eine blättrige kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,478, die bei Rotglut schmilzt. Geschmack unangenehm salzig. Beim Glühen im Wasserdampfstrome bilden sich Salzsäure und Manganoxyduloxyd. Ein Gemenge von Manganchlorür und Magnesiumchlorid entwickelt beim Erhitzen im Luftstrom auf poröser Grundlage (gebrannten Tonkugeln, Ziegelsteinen) einen konstanten Chlorstrom, wobei Magnesiummanganat entsteht. Auch Manganchlorür fur sich im Luftstrom auf etwa 100—150° erhitzt, gibt Chlorgas. Durch Erhitzen mit met. Zink, Magnesium, Aluminium entsteht met. Mangan. Konz. Schwefelsäure bildet Mangansulfat. Bildungswärme $Mn + Cl_2 = MnCl_2 + 111{,}99$ kcal. $MnCl_2 + 4H_2O = MnCl_2.4H_2O + 14{,}47$ kcal. Manganchlorür ist in Wasser löslich. Lösungswärme für $MnCl_2$: 16,01 kcal, von $MnCl_2.4H_2O$ = 1,54 kcal.

Volumgewichte der Lösungen in Wasser von 15° C (Gerlach):

Proz. $MnCl_2.4H_2O$	Vol.-Gew.	Proz. $MnCl_2.4H_2O$	Vol.-Gew.
5	1,045	30	1,306
10	1,091	35	1,372
15	1,138	40	1,443
20	1,189	45	1,514
25	1,245		

Löslich in konz. Salpetersäure mit hellgelber Farbe, die durch Bildung von Manganichlorid und Manganinitrat bald tiefbraum wird. In Alkohol ist Manganchlorür mit grüner Farbe löslich. Die alkoholische Lösung verbrennt beim Anzünden mit roter Farbe. Aus der alkoholischen Lösung kristallisieren rosagefärbte Kristalle von der Zusammensetzung $MnCl_2.3C_2H_5OH$. — Die wässrige Lösung ist rosarot gefärbt. Die gesättigte Lösung siedet bei 106°. Aus der Lösung wird durch Chlorkalk Mangandioxyd gefällt. Aus der konz. Lösung kristallisiert beim Durchleiten von Salzsäuregas $MnCl_2.H_2O$. Manganoxydulsalze (Manganchlorid, Manganosulfat) werden aus den schwach sauren Lösungen der Salze bei Gegenwart von Zinksulfat durch Kaliumpermanganat als Maßflüssigkeit vollständig gefällt. Bei 3,833 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser entspricht

1 ccm dieser Lösung 2 mg (Oxydul-) Mangan (Volhard, Ann. 198, 318).

Verwendung: Manganchlorür dient zur Herstellung von Manganweiß (Mangankarbonat) durch Fällung mit Sodalösung, von Manganbister, von Metallresinaten durch Fällung von Manganchlorürlösung mit einer Lösung von Harzalkalien (Bottler, Kunststoffe 1911, 224 und 248) oder von harzsaurem Mangan für die Lack- und Firnisfabrikation durch Fällung einer heißen wässrigen Harzseifenlösung mit Manganchlorür, von borsaurem Mangan („Sikkativ") aus Boraxlösung und Manganchlorürlösung.

Preise: Manganchlorür

techn. krist. eisenfrei	% kg M.	26,50
„ entwässert, eisenfrei	„ „ „	56,50
doppelt raffin. krist.	„ „ „	32,00
chem. rein. krist.	„ „ „	55,00
„ entwässert	„ „ „	200,00

Bezugsquellen: Arthur Barth, Hamburg, Luisenhof; Theodor Goldschmidt AG., Zweigniederlassung Mannheim-Rheinau; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; Lehmann u. Voß, Hamburg; Dr. L. C. Marquart, Beuel-Bonn; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 3, 2.

Ed. Schenk.

Mangandioxyd s. Manganoxyde 5.
Manganhartmessing s. Legierungen I, c, 2.
Manganin s. Mangan; Legierungen I, c, 2.
Mangankupfer s. Legierungen I, c, 2.

Manganoxyde, 1. Manganoxydul; lat.: manganum oxydulatum. Chem. Zus.: MnO. Mol.-Gew. 71. Mn: 77,47%, O: 22,53%. Graugrünes Pulver, das beim Glühen zu Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 oxydiert wird. In Salzsäure ist es ohne Chlorentwicklung zu Manganchlorür löslich. Mit Natriumhydroxyd bei Gegenwart von Chlor als Oxydationsmittel bildet sich Natriumpermanganat.

Verwendung: Als grüne Anstrichfarbe.

Preis: Manganoxydul . . 1 kg M. 5,00.

2. Manganoxyd, lat.: manganum oxydatum; frz.: oxyde de manganèse; engl.: oxide of manganese. Chem. Zus.: Mn_2O_3. Mol.-Gew. 158. Mn: 69,62%, O: 30,38%; braunschwarzes Pulver, das beim Glühen in Manganoxyduloxyd übergeht. Wasserstoff reduziert es zu Manganoxydul. Beim Kochen mit Salpetersäure zerfällt das Molekül in Braunstein, MnO_2, und Manganoxydul, das sich in Salpetersäure löst. In Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür löslich.

Preise: Manganoxyd

techn.	% kg M.	90,00
chem. rein	1 „ „	7,25

3. Manganoxydhydrat, (lat.: manganum hydroxydatum), Manganbister, Manganbraun; dunkelbraunes Pulver. Wird zum Färben von Gewebe, als Porzellanfarbe und zum Kochen von Leinölfirnis verwendet.

Preise: Manganoxydhydrat

techn. Ia	% kg M.	42,00
„ IIa	% „ „	35,00
chem. rein	% „ „	100,00

4. Manganoxyduloxyd, chem. Zus.: Mn_3O_4. Mol.-Gew. 229. Mn = 72,05%, O: 27,95%. Rot- bis zimtbraunes, durch Reduktion von Braunstein mit Wasserstoff gewonnen, hellbraunes Pulver, das beim Kochen mit Salpetersäure unter Zurücklassung von Braunstein zu Manganonitrat gelöst wird. Kochende Salzsäure löst unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür.

Bezugsquellen: Chemische Werke Schuster u. Wilhelmy AG., Reichenbach (O.-L.); E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Lehmann u. Voß, Hamburg; Reimbold u. Strick, GmbH., Köln a. Rh., Gereonshaus; Schroeder u. Stadelmann, GmbH., Oberlahnstein a. Rh.

5. Mangandioxyd, Mangansuperoxyd, Braunstein; lat.: manganum hyperoxydatum; frz.: peroxyde de manganèse; engl. peroxide of manganese. Chem. Zus.: MnO_2. Mol.-Gew. 87. Mn: 63,22%, O: 36,78%. Braunstein bildet ein braunes bis schwarzes Pulver vom spez. Gew. 4,82, das beim Erhitzen auf 400° unter Sauerstoffabgabe in Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 übergeht. Beim Überleiten von Wasserstoff wird es bei etwa 230° zu Manganoxyd, Mn_2O_3, bei Rotglut zu Manganoxydul reduziert. In Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung findet unter Bildung von Manganosalz lebhafte Sauerstoffentwicklung statt. Natriumperborat, $NaBO_3 . 4H_2O$, gibt in Mischung mit Braunstein seinen ganzen Sauerstoff ob. Ein Zusatz von Braunstein zu Kaliumchlorat erniedrigt dessen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen findet Sauerstoffabgabe statt, ohne daß Kaliumperchlorat entsteht. — In Wasser unlöslich. Löslich in konz. Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung zu Manganosulfat. Kalte konz. Salzsäure löst Braunstein zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit $MnCl_4$, die nach dem Erhitzen unter Abspaltung von Chlor Manganchlorür enthält. In wässriger Salpetersäure ist Braunstein zu Mangani-

nitrat, $Mn(NO_3)_3$, löslich. Mit wässriger schwefliger bildet sich Manganosulfat neben Mangandithionat, MnS_2O_6. Beim Kochen mit Ammoniumpersulfatlösung färbt sich diese durch Bildung von Übermangansäureanhydrid, Manganheptoxyd, Mn_2O_7, violett.

Das Mangandioxydhydrat ist ein schwarzes bis braunschwarzes Pulver, das Lackmus rot färbt. Es bildet mit Alkalien und Erdalkalihydroxyden Verbindungen, die Manganite; z. B. $K_2Mn_2O_5$.

Bestimmung: Der Gehalt eines Braunsteins an wirksamem Sauerstoff kann dadurch ermittelt werden, daß man mit Salzsäure kocht und das gebildete Chlorgas in Kaliumjodidlösung auffangt. Das darin ausgeschiedene Jod wird mit eingestellter Natriumthiosulfatlösung titriert. 2 Atome des gefundenen Jods entsprechen 1 Atom wirksamen Sauerstoffs.

Verwendung: Braunstein dient zur Herstellung von Sauerstoff durch Erhitzen für sich oder mit konz. Schwefelsaure, von Chlor durch Erwarmen mit Salzsäure (Weldon), von met. Mangan nach dem aluminothermischen Verfahren, von Permanganat durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Alkalikarbonaten unter Luftzutritt und Einleiten von Kohlensäure, Chlor oder besser von ozonisierter Luft in die Alkalimanganatlösung oder durch Eindampfen der Schmelze eines Gemenges von 500 kg Ätzkali (spez. Gew. 1,44), 105 kg Kaliumchlorat und 180 kg pulverisiertem Braunstein und Überführung des Kaliummanganites in wässriger Lösung durch Kohlensäure oder Chlor in Kaliumpermanganat. Zur Herstellung von galvanischen Elementen, z. B. des Leclanché-Elementes: Ein Zylinder aus Kohle-Braunsteingemisch gepreßt, mit Zink in Salmiaklösung 1 : 4. (elektromotorische Kraft: 1,48 V.), von Trockenbatterien (20 g auf ein Element), zur Herstellung von Farbstoffen wie Kasseler Grün durch Glühen von Braunstein mit Bariumsuperoxyd (gegen Kalk beständige Anstrichfarbe, Donat, Ref. in Jahresber. f. ch. Techn. 1887, 586), von Manganviolett, Nürnbergerviolett, Braunstein dient ferner zum Entfärben von Glas: Die amethystrote Farbe des Mangans hebt die grüne des Eisenoxyduls im Glase auf; viel Braunstein färbt Glas fast schwarz, weniger violettrot. Nach DRP 108595 verwendet man als Entfärbungsmittel für besonders reine Gläser: 30 T. Braunstein, 25 T. Selen, 20 T. Wismutoxyd, 15 T. Nickeloxydhydrat und 10 T. arsenige Säure. Zum Polieren von Glas an Stelle von Zinnoder Zinkoxyd. Zur Herstellung von Manganresinaten durch Schmelzen von Braunstein mit Harz, z. B. 6 T. feinst gemahlener Braunstein oder 5 T. Manganoxydhydrat oder 10 T. Manganoxydulhydrat werden in 100 T. bei 150° C geschmolzenen Kolophoniums unter Steigerung der Temperatur und kräftigem Rühren auf 200—210° eingetragen (Bottler, Kunststoffe 1911, 224 und 248). Nach den engl. Pat. 26867/09 und 26868/09 soll Braunstein mit Kohlenstoff zu einem Gemenge von niederen Oxydationsstufen reduziert, mit Phosphaten und Nitraten gemischt ein katalytisch wirkendes Düngemittel sein (Chem. Ztg. 1912, 1272).

Preise: Braunstein

gefällt, techn.	%	kg M.	48,00
„ gereinigt	%	„ „	78,00
rein 90 % 1 kg M. 2,80	%	„ „	250,00
chem. rein	1	„ „	6,00

Bezugsquellen: E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze vor Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; Lehmann u. Voß, Hamburg; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 3.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 3, 2.

Ed. Schenk.

Manganoxydul s. Manganoxyde 1.
Manganschwarz s. Farbstoffe I, 61, b.
Mangansilber s. Legierungen I, c, 2.
Manganstahl s. Eisen V, 3.

Mangansulfat, Manganvitriol; lat.: manganum sulfuricum; frz.: sulfate de manganèse; engl. sulphate of manganese. Chem. Zus.: $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. Mol.-Gew. 223,1. MnO: 31,84 %, SO_3: 35,87 %, H_2O: 32,29 % und $MnSO_4 \cdot 5H_2O$: Mol.-Gew. 241; für $MnSO_4$: Mol.-Gew. 151,1, MnO: 47,00 %, SO_3: 53,00 %. Mangansulfat mit $5H_2O$ bildet große trikline, blaßrosa Kristalle vom spez. Gew. 2,1, die an der Luft langsam verwittern. Schmp. 54°. Mangansulfat mit 4 Mol. Wasser bildet blaßrote monokline Kristalle vom spez. Gew. 2,261. Beim Erhitzen geht es in das wasserfreie Mangansulfat über, ein weißes, leicht zerreibliches Pulver vom spez. Gew. 3,386. Bildungswärme $Mn,O_2,SO_2 = + 178,79$ kcal. Spez. Wärme 0,182. Es ist bei Rotglühhitze beständig, bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Manganoxyduloxyd, Sauerstoff, schweflige Säure und Schwefeltrioxyd. Mit Schwefel im Wasserstoffstrome erhitzt, entsteht Mangansulfid. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft begierig Wasser an. In Wasser leicht löslich.

Volumgewichte der Lösungen in Wasser von 15° C (Gerlach):

Vol.-Gew.	Proz. $MnSO_4$	Vol.-Gew.	Proz. $MnSO_4$
1,0500	5	1,2215	20
1,1035	10	1,2870	25
1,1605	15	1,3575	30

100 T. Wasser lösen bei:

Temp.	Teile $MnSO_4.5H_2O$	Temp.	Teile $MnSO_4.4H_2O$
0°	58,05	2,2°	57,88
2,5°	62,41	7,3°	61,78
4°	64,22	11°	64,01
7°	66,83	15°	67,12
10°	68,05	20°	69,93
15°	72,33	25°	72,33
20°	75,16	30°	74,67
25°	78,63	35,5°	78,81
30°	79,16	40°	79,63
32°	80,88	45°	83,06
34°	82,04	48°	84,33
37°	83,91	52°	86,16
40°	84,63	56°	88,19
42°	85,27		
45°	86,16		
47,7°	86,95		
53°	88,89		
54°	89,08		

Mangansulfat ist in absol. Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung schmeckt metallisch bitter. Aus ihr kristallisiert unter 6° C Mangansulfat mit 6 Mol. Kristallwasser (dem Magnesium- und Eisenvitriol isomorph), bei gewöhnl. Temperatur wie Kupfervitriol mit 5 Mol. Kristallwasser; über 25° C kristallisiert es mit 4 Mol. Kristallwasser. Beim Trocknen geht es in $MnSO_4.1H_2O$ über, das letzte Molekül entweicht bei 280° C. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Mangansulfat Doppelsalze, z. B. $K_2SO_4.MnSO_4.6H_2O$.

Verwendung: Mangansulfat dient zur Herstellung von Manganverbindungen, z. B. von Manganazetat, durch Fällung von Mangansulfat mit Blei- oder Kalziumazetat, von Manganbister (Manganbraun) durch Fällung von Mangansulfat mit Natronlauge und Oxydation des entstandenen Manganoxydulhydrates mit Hypochlorit bezw. Chlorgas zu Manganoxydhydrat, es wird in der Färberei und Porzellanmalerei verwendet.

Preise: Mangansulfat	% kg M.
techn. entwässert	50,00
„ „ eisenfrei	60,00
chem. rein, krist.	130,00
„ „ entwässert	180,00

Deutscher Außenhandel an Mangansalzen nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	73	—	401	—
1908	78	14	339	147
1909	92	10	390	176
1910	97,7	6	425	185
1911	170,2	9	608	398

Bezugsquellen: Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Dr. Höhn u. Co., Düsseldorf; Dr. Heinr. König, GmbH., Leipzig-Plagwitz; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; E. Merck, Darmstadt; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 3, 2.

Ed. Schenk.

Mangansuperoxyd s. Manganoxyde 5.
Manganviolett s. Farbstoffe I, 62.
Manganvitriol s. Mangansulfat.
Manganweiß s. Manganchlorür; Farbstoffe I, 63.
Mangle s. Gerbstoffe 29.
Mango s. ebda.
Mangrovenrinde s. Gerbstoffe 4.
Mangue s. Gerbstoffe 29.
Manilahanf s. Textilien A, II, c, 2.
Manioc s. Stärke.
Manjac s. Asphalt.
Mannheimer Gold, Similor s. Gold (goldähnl. Leg.); Legierungen I, a, I, b, 1.
Maracaibobalsam s. Harze A, 14, b.
Marekanit s. Steine I, 18.
Marezzomarmor s. Steine V, A, 2.
Marienglas s. Farbstoffe I, 34.
Marinebronze s. Legierungen I, a.
Marineheizöl s. Steinkohlenteer 22, a.
Marineleime s. Kitte.
Marineöl s. Fette II, B, 12.
Marineweiß s. Farbstoffe I, 50.
Markasit s. Steine I, 20.
Marmor s. Kalziumkarbonat; Steine II, J, 1.
Marmor, künstlicher s. Steine III, 8, C; F.
Marmorholz s. Steine III, 10, c.
Marmorkalk s. Kalziumoxyd.
Marmorweiß s. Farbstoffe I, 50.
Marmorzement s. Steine III, 8, G; **deutscher** ebda. V, A, 2.
Marschgas s. Methan.
Marsgelb s. Farbstoffe I, 68.
Martensit s. Eisen B, II, a, γ.
Martinol s. Steine V, A, 3.

Maschinenbronze s. Legierungen I, b, 1.
Maschinenkitte s. Kitte 9.
Maschinenöle s. Fette I, 10.
Massikot s. Farbstoffe I, 10; Bleioxyd.
Mastix s. Harze A, 11; s. a. Asphalt.
Matthias Plessygrün s. Farbstoffe I, 24.
Mauersteine, gebrannte s. Steine IV.
Mauritiushanf s. Textilien A, II, c, 6.
Medaillenbronze s. Legierungen I, a.
Medol s. Desinfektionsmittel 87.
Meerschaum s. Steine I, 16.
Meerschaum, künstlicher s. Magnesiumoxyd.
Meerschwamm s. Schwämme.
M. E. G. s. Steine V, L.
Meidingerelement s. Kupfersulfat.
Meilerkohle s. Brennstoffe 5.
Melaphyr s. Steine II, J, 13.
Melaphyrsteinholz s. Steine III, 10, c.
Melilith s. Steine II, B, 10.
Melilithbasalt s. ebda. II, J, 14.
Melinit s. Sprengstoffe V, 5, c.
Melioform s. Desinfektionsmittel 86.
Menhadentran s. Fette II, C, 3; Konstanten s. ebda. II, A.

Mennige, rotes Bleioxyd, Minium, Pariserrot, Saturnzinnober; frz.: minium; engl.: minium, read lead. *Chem. Zus.:* Pb_3O_4. Mol.-Gew. 684,7. Pb: 90,65%, O: 9,35%. Lebhaft rot gefärbtes Pulver vom spez. Gew. 8,62. Beim Behandeln mit Salpetersäure geht ein Teil des Bleis in Lösung und es hinterbleibt Bleisuperoxyd. Mit Salzsäure bildet sich unter Chlorentwicklung Bleichlorid. In Wasser unlöslich, schwer löslich in Natronlauge. Wird durch Schwefelwassersoff geschwärzt. Beim Erhitzen über 550° geht Mennige unter Sauerstoffabgabe in Bleioxyd über.

Gewöhnl. Verunreinigungen: Bleisulfat, Schwerspat, Sand, Tonerde.

Zur Gehaltsbestimmung wird eine mit sehr verdünnter Salpetersäure versetzte Probe mit n/10 Oxalsäure gekocht, bis alles Bleisuperoxyd reduziert ist. Der Rest der Oxalsäure wird mit n/10 Permanganatlösung zurücktitriert.

Verwendung: Mit Leinöl und Leinölfirnis als Rostschutzfarbe, als Farbstoff (s. d. I, 12); zur Herstellung von Bleigläsern und von Glasuren, z. B. für grüne Ofenglasur (Majolikaimitation) verwendet man 8 T. Feldspat, 20 T. Borax und 25 T. Mennige; der geschmolzenen Masse setzt man beim Mahlen 3% Chromoxyd und 3% Eisenoxydhydrat hinzu. Als Füll- und Beschwerungsmittel für Kautschuk, für die Erzeugung weißer bengalischer Flammen (32 T. Kaliumnitrat, 8 T. Schwefel, 12 T. Antimon und 11 T. Mennige).

Als Streckmittel wird Schwerspat zugesetzt. Als Ersatz für Mennige dient „Eisenmennige" (Caput mortuum), Eisenoxyd.

Deutscher Außenhandel in Mennige:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1907	386	—	9 371	—
1908	733	245	9 722	3121
1909	1193	388	9 114	2853
1910	1505	489	10 387	3272
1911	1499	515	11 321	3792
1912	1270	1111	10 101	5127
1913	1473	619	8 898	3838

Eingeführt wurden 1913: aus Frankreich 222,9 t, aus Großbritannien 1227,0 t; ausgeführt wurden: nach Belgien 396,9 t, Dänemark 273,4 t, Frankreich 223,5 t, Großbritannien 2942,4 t, Niederlande 1064,7 t, Österreich-Ungarn 338,1 t, Rußland 299,4 t, Schweden 440,1 t, Britisch-Indien 668,2 t, Argentinien 530,8 t, Brasilien 210,1 t.

Preise: Mennige,	% kg M.
chem. rein	65,00
für techn. Zwecke . . .	25,00—50,00
Orange-Mennige, rein Ia . .	80,00
„ „ fein IIa .	45,00—70,00

Bezugsquelle: Schlesische Bleiweißfabrik Schube u. Brunnquell, Ohlau.

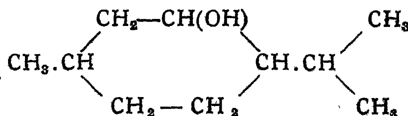
Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Ullmann, Handb. der techn. Chemie **2**.

Ed. Schenk.

Menschenhaare s. Textilien A, III, a, 11.

Menthol. $C_{10}H_{20}O$. Mol.-Gew. 156,2. Menthol gehört zu den Terpenen. Es ist ein sekundärer Alkohol, der sich vom Menthan ableitet und die Struktur



besitzt. Durch Oxydation geht es unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in Menthon $C_{10}H_{18}O$, ein Keton, über. Menthol ist der Hauptbestandteil des Pfefferminzöls, in dem auch das Menthon vorkommt. Man erhält es daraus nach dem Abdestillieren eines Teiles durch Auskristallisieren in der Kälte. Durch Überführung von Menthon in Menthol reichert man das letztere im Pfefferminzöl an[1]).

Eigenschaften: Menthol kristallisiert in farb-

losen Säulen, die bei 42° schmelzen. Sp. 212°. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Es besitzt einen starken Pfefferminzgeruch.

Prüfung: vgl. D. A. B. 5.

Verwendung: Menthol findet Anwendung in der Parfumerie, zur Herstellung von Bonbons, Mund- und Zahnwassern, Pastillen, Migranestiften[2]), als Schnupfenmittel[3]) usw.

Preise: Menthol krist. D. A. B. 5 100 g 5,60; kg 53,00 Mk.

Bezugsquellen: Robert Jos. Jecker, A.-G. Zürich, Leuenhof. — Gustav H. Petersen G. m. b. H. Berlin C 25. — E. Merck, Darmstadt. — Haarmann & Reimer, Chem. Fabrik G. m. b. H., Holzminden a. d. Weser.

Literatur:

1. DRP. 42 458.
2. Seifens. Ztg. **1912**, 248.
3. Pharm. Ztschr. **1911**, 1009. D. med. Wochenschr. 1886, Nr. 5. P. J. Eichhoff, Kosmetik, Leipzig u. Wien 1913.

H. Schladebach.

Menthoxol s. Desinfektionsmittel 120.
Mergel s. Steine II, J, 1.
Mergelsandstein s. Steine II, J, 29.
Merino s. Textilien A, III, a, 1.
Merkur s. Quecksilber.
Merkuriazid s. Stickstoffwasserstoffsäure.
Meroxen s. Steine II, B, 12.
Messing s. Legierungen I, b.
Metachrombeize s. Kaliumbichromat.
Metakalin s. Harze A, 10, I, d.
Metaldehyd s. Aldehyde 2.
Metallfußbodenfarbe s. Farbstoffe I, 64.
Metallkitte s. Kitte 9; Bleioxyd.
Metallocker s. Farbstoffe I, 22; 64.
Metallweiß s. ebda. I, 15.
Metanitranilin s. Nitranilin b.
Metatoluidin s. Toluidine b.
Meteor s. Textilien B, IV, 19.
Meteor Extra s. Steine V, A, 7.

Methan (Grubengas, Sumpfgas, Marschgas, Methylwasserstoff, Formen): CH_4. Mol. Gew. 15,97.

Vorkommen: Methan entströmt in fast reinem Zustande in großen Mengen an verschiedenen Orten der Erde, z. B. in Nordamerika (Pennsylvanien, Kalifornien, Ohio, Texas) und in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku. Solche Gasquellen enthalten oft bis zu 97 Vol.-% Methan. Es findet sich weiter in den Vulkangasen, in Steinkohlengruben (Grubengas, Pitgas), wo es beim Abbau der Steinkohlenflötze entweicht und mit Luft gemischt die gefürchteten schlagenden Wetter bildet. Es tritt in Erzbergwerken und in Steinsalzbergwerken auf (oft im Steinsalz eingeschlossen, woraus es bei dessen Auflösen frei wird). Es findet sich im Bodenschlamm von Sümpfen und Teichen (Sumpfgas), häufig mit viel Kohlensäure und wenig Stickstoff gemischt. Größere Ansammlungen des Gases führen so zur Entstehung von Schlammvulkanen (z. B. in Sizilien). Neben anderen Gasen kommt es mit dem Wasser verschiedener Quellen zutage. In großen Mengen entweicht es in einigen Fumarolen Italiens. Methan findet sich auch in den Darmgasen.

Bildung: Methan entsteht bei der Faulnis und Gärung organischer Stoffe (z. B. durch Faulnis von Zellulose: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CH_4 + 3CO_2$) und bei der trockenen Destillation von organischen Stoffen. So entsteht es vor allem bei der Destillation der Steinkohle und bildet so einen wesentlichen Bestandteil des Leuchtgases (etwa 30 Vol.-%). Es bildet sich bei der trockenen Destillation von organischen Stoffen mit Ätznatron, Kalk, Bariumoxyd, Zinkchlorid usw.; z. B. durch Erhitzen von Natriumazetat mit Ätznatron nach der Gleichung $CH_3COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$. Man erhält es aus den Halogenderivaten des Methans durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff, weiter aus verschiedenen organischen Stoffen (z. B. Äthyläther) durch den Induktionsfunken. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich im elektrischen Lichtbogen unter Bildung von Methan und Azetylen. Durch Überleiten von Wasserstoff über Kohle bei 1100 bis 1200° entsteht ebenfalls Methan, auch bei der Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd mit Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluß verschiedener Katalysatoren (z. B. feinverteiltes Nickel). Durch Zersetzen von Metallalkylen mit Wasser erhält man ebenfalls Methan s. u.

Darstellung: Durch Glühen von 2 Teilen krist. Natriumazetat mit 2 Teilen Ätznatron und 3 Teilen gebranntem Kalk (s. o.). Ganz reines Methan erhält man aus Metallalkylverbindungen durch Zersetzen mit Wasser, z. B. aus Zinkmethyl.

Eigenschaften: Methan ist das Anfangsglied der homologen Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine C_nH_{2n-2}. Es ist ein farbloses, geruchloses, mit schwach leuchtender Flamme brennendes, ungiftiges Gas. Die Dichte bei 0° bezogen auf Luft beträgt 0,5576. 1 L Methan wiegt bei 0° und 760 mm 0,7160 g. Kritische Temperatur —81,8°, kritischer Druck 54,9 atm. Flüssiges Methan siedet bei 1 atm Druck bei —164°. Es erstarrt bei —184°. Das spez. Gew. des flüssigen Methans beträgt

bei —164° 0,415. Die Verbrennungswärme ist bei konstantem Druck +211900 cal[1]), woraus sich die Bildungswärme (C : Diamant) = +21750 cal berechnet. Die mittlere spez. Wärme ist zwischen 18 und 208° nach Regnault 0,5930. Das Verhältnis k der spez. Wärmen ist nach Capstick 1,313. Der Absorptionskoeffizient für Wasser: $\alpha = 0{,}05473 - 0{,}0012265 . t + 0{,}000011959 . t^2$. 1 Vol. Wasser absorbiert danach bei 20° 0,03308 Vol. Methan[2]). Der Absorptionskoeffizient für Alkohol: $\alpha = 0{,}522586 - 0{,}0028655 . t + 0{,}0000142 . t^2$. 1 Vol. Alkohol absorbiert danach bei 20° 0,47096 Vol. Methan[3]). Über die Löslichkeit in verschieden konzentrierten Schwefelsäuren und in Petroleum[4]). Die Leuchtkraft des brennenden Methans ist ziemlich gering, sie beträgt in einem Argandbrenner 5,2 Kerzen für einen Verbrauch von 1 Kubikfuß in der St.[5]).

Chemische Eigenschaften: Methan zersetzt sich bei hoher Temperatur. Wiederholt durch ein glühendes Rohr geleitet oder unter dem Einfluß des Induktionsfunkens oder des elektrischen Flammenbogens zerfällt es in seine Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Bei mittlerer Temperatur findet die Zersetzung nur bei Gegenwart eines Katalysators (z. B. feinverteiltes Nickel oder Kobalt oder rotglühendes Magnesium usw.) statt. Es verbrennt mit Sauerstoff nach der Gleichung $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Die Verbrennung erfolgt entweder langsam oder explosionsartig. Sie findet bei Anwesenheit von Kontaktsubstanzen (Palladium, Platin) von etwa 400° an statt[6]). Mit Ozon geht Methan allmählich in Formaldehyd und Ameisensäure über. Die explosiven Gemenge des Methans mit Luft oder Sauerstoff sind unter dem Namen schlagende Wetter bekannt und gefürchtet. Über das Verhältnis zwischen Luft und Methan zur Erzeugung explodierender Gemenge[7]). Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion von Methanluftgemischen[8]). Die Entzündungstemperatur eines Methansauerstoffgemisches liegt zwischen 600 und 760°, eines Methanluftgemisches zwischen 730 und 790°. Auch mit Stickoxyd bildet Methan ein explosives Gemenge. Oxydierende Stoffe, wie Salpetersäure, Chromsäure usw. greifen Methan nicht oder nur sehr langsam an. Konz. Schwefelsäure und starke Alkalien wirken nicht auf das Gas ein. Rauchende Schwefelsäure führt Methan allmählich in eine Sulfonsäure über[9]). Von den Halogenen wirken vor allem Chlor und Brom auf Methan ein. Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nur äußerst langsam, schneller bei zerstreutem Tageslicht. Die Vereinigung kann bei Sonnenlicht explosionsartig vor sich gehen. Es können alle 4 Wasserstoffatome des Methans durch Chlor ersetzt werden. Eine Reaktion findet bei absolut trockenen Gasen nicht statt. Durch Chlor entstehen folgende vier Substitutionsprodukte: Methylchlorid CH_3Cl, Methylenchlorid CH_2Cl_2, Methinchlorid (Chloroform) $CHCl_3$, und Tetrachlorkohlenstoff CCl_4. Bei der Einwirkung bildet sich daneben Chlorwasserstoff, z. B. $CH_4 + 2Cl = CH_3Cl + HCl$. Mit Brom entsteht im Überschuß CBr_4, Fluor bildet CF_4[10]). Unter Druck und Abkühlung bildet Methan mit Wasser ein kristallinisches Hydrat[11]). Über die Einwirkung von Wasser auf Methan bei 1000°[12]).

Analytisches: Da Methan der Absorption völlig unzugänglich ist, so wird es stets durch Verbrennen bestimmt[13]).

Literatur:

Allgemeines:

Abeggs Handbuch der anorg. Chemie, 3. Bd., 2. Abt. Die Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems. Leipzig 1909

Besondere Hinweise:

1. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **2**, 94.
2. Absorptionskoeffizienten für Temperaturen von 0—100°, siehe Abegg Bd. 3, Abt. 2, S. 76.
3. Absorptionskoeffizienten für Temp. von 0—25° siehe O. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie, Stuttgart 1894, S. 334.
4. Abegg, Bd. 3, Abt. 2, S. 76.
5. J. Chem. Soc. **47**, 200 (1885).
6. Abegg, Bd. 3, Abt. 2, S. 77.
7. Jahresbericht (Viehweg & Sohn) 1876, 213, 325. J. prakt. Ch. (2) **75**, 212 (1907). Compt. rend. **82**, 441, 480, 504; **83**, 709; **92**, 504.
8. Bull. Soc. Chem. (2) **39**, 373 (1883). Abegg, 3. Bd., Abt. 2, S. 77.
9. J. Am. Chem. Soc. **21**, 245 (1899).
10. Ber. chem. Ges. **23**, 426 und Compt. rend. **110**, 951.
11. Ber. chem. Ges. **21**, 11c und Compt. rend. **106**, 1602.
12. Ostwald und van't Hoff, Z. f. phys. Ch. **2**, 161, J. Lang.
13. W. Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1913, S. 248ff. Lunge-Berl, Bd. 4, S. 235ff. (Gasfabrikation, Ammoniak von Otto Pfeiffer, Abschn. C Gasanalyse). G. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, **2**, 713 (1903).

H. Schladebach.

Methanol s. Methylalkohol.

Methylal s. Aldehyde 1.

Methylalkohol, Holzgeist, Holzspiritus, Methyloxydhydrat, Methanol; lat. alcohol methylicus; frz. alcool méthylique oder méthanol, engl. methyl alcohol oder woodspirit. Chem. Zus.: CH_3OH. Mol.-Gew. 32. C = 37,50%, H = 12,50%, O = 50,00%. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Spez. Gew. D_0: 0,8142. Siedep.: 66° C. Schmp.: —94° C. Bildungswärme (gasförmig): +53,5kcal., (gelöst): +63,7 kcal; (flüssig): + 61,7 kcal. Verbrennungswärme: 170,6 kcal; für 1 kg = 5310 kcal. Oberflächenspannung (gegen Luft) bei 15° C: 24,7 Dyne/cm. Dielektrizitätskonstante: D_{18^0}: 35,3.

Verdampfungswärme von Methylalkohol.

Verdampfungstemperatur	Verdampfungswärme für 1 kg kcal	Verdampfungswärme für 1 g-Mol. kcal
0°	289,17	9,25
50°	274,14	8,8
60°	269,41	8,6
100°	246,01	7,9
200°	151,84	4,9
230°	84,47	2,7

Dampfspannung von Methylalkohol in mm Quecksilber.

Temperatur	Dampfspannung	Temperatur	Dampfspannung
—30°	3	70°	857,1
—20°	6,3	80°	1238,5
—10°	13,5	90°	1741,7
0°	26,8	100°	2405,1
10°	50,1	110°	3259,6
20°	88,7	120°	4341,8
30°	150,0	130°	5691,3
40°	243,5	140°	7337,1
50°	381,7	150°	9361,3
60°	579,9		

Beziehung zwischen Alkoholgehalt der Lösung und dem Dampfe der Lösung:

Alkoholgehalt in Gew.-Proz.		Alkoholgehalt in Gew.-Proz.	
der Lösung	des Dampfes	der Lösung	des Dampfes
0,1	0,6	30,0	72,3
0,5	3,8	35,0	75,3
1,0	7,4	40,0	77,8
2,0	14,8	45,0	80,1
3,0	18,8	50,0	82,3
4,0	23,8	55,0	84,3
5,0	28,06	60,0	86,0
6,0	32,6	65,0	87,8
7,0	36,3	70,0	89,6
8,0	39,7	75,0	91,4
9,0	43,1	80,0	93,0
10,0	46,8	85,0	94,8
15,0	57,0	90,0	96,5
20,0	63,8	95,0	98,3
25,0	68,8	100,0	100,0

Methylalkohol ist mit Wasser, Äthylalkohol, Äther, Chloroform in jedem Verhältnisse mischbar. Mischungswärme von 1 T. Methylalkohol mit 100—200 T. Wasser von 13° C: +2,0 kcal.

Volumgewicht und Gehalte in Gewichtsprozenten von wässerigem Methylalkohol, bezogen auf Wasser von 4° C (Dittmar und Fawsitt):

Gew.-Proz.	Vol.-Gew. bei 0°	Vol.-Gew. bei 15,56°
1	0,99806	0,99729
2	0,99631	0,99554
4	0,99299	0,99214
6	0,98990	0,98893
8	0,98701	0,98569
10	0,98429	0,98262
12	0,98171	0,97962
14	0,97926	0,97668
16	0,97689	0,97379
18	0,97459	0,97039
20	0,97233	0,96808
22	0,97007	0,96524
24	0,96780	0,96238
26	0,96549	0,95949
28	0,96310	0,95655
30	0,96057	0,95355
32	0,95783	0,95053
34	0,95500	0,94732
36	0,95204	0,94399
38	0,94895	0,94055
40	0,94571	0,93697
42	0,94239	0,93335
44	0,93911	0,92975
46	0,93575	0,92610
48	0,93229	0,92237
50	0,92873	0,91855
51	0,92691	0,91661
52	0,92507	0,91465
53	0,92320	0,91267
54	0,92130	0,91066
55	0,91938	0,90863
56	0,91742	0,90657
57	0,91544	0,90450
58	0,91343	0,90239
59	0,91139	0,90026
60	0,90917	0,89798
61	0,90706	0,89580
62	0,90492	0,89358
63	0,90276	0,89133
64	0,90056	0,88905
65	0,89835	0,88676
66	0,89611	0,88443
67	0,89384	0,88208
68	0,89145	0,87970
69	0,88922	0,87714
70	0,88687	0,87487
71	0,88470	0,87262
72	0,88237	0,87021
73	0,88003	0,86779
74	0,87767	0,86535
75	0,87530	0,86290
76	0,87290	0,86042
77	0,87049	0,85793
78	0,86806	0,85542
79	0,86561	0,85290

Gew.-Proz.	Vol.-Gew. bei 0°	Vol.-Gew. bei 15,56°
80	0,86314	0,85035
81	0,86066	0,84779
82	0,85816	0,84521
83	0,85504	0,84262
84	0,85310	0,84001
85	0,85055	0,83738
86	0,84798	0,83473
87	0,84539	0,83207
88	0,84278	0,82938
89	0,84015	0,82668
90	0,83751	0,82396
91	0,83485	0,82123
92	0,83218	0,81849
93	0,82948	0,81572
94	0,82677	0,81293
95	0,82404	0,81013
96	0,82129	0,80731
97	0,81853	0,80448
98	0,81576	0,80164
99	0,81295	0,79876
100	0,81015	0,79589

In Methylalkohol sind viele Harze, Fette und ätherische Öle löslich. Mit nicht leuchtender Flamme zu Kohlensaure und Wasser verbrennend. Leicht oxydierbar zu Formaldehyd und Ameisensäure. Mit Natronkalk bildet sich Natriumformiat. Mit metallischem Kalium entsteht kristallisiertes Kaliummethylat-Methylalkohol: $CH_3OK.CH_3OH$. Tritt wie Äthylalkohol als „Kristallalkohol" in verschiedene Verbindungen ein. ($BaO.2CH_3OH$; $CaCl_2.4CH_3OH$; $MgCl_2.6CH_3OH$.) Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Wasserfreier Methylalkohol löst geglühten Kupfervitriol mit blaugrüner Farbe. Bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels wie Zinkchlorid bildet sich aus Methylalkohol und Salzsäure Methylchlorid. Mit konz. Schwefelsäure entsteht Methylschwefelsäure, und daraus mit einem weiteren Molekul Methylalkohol der Methyläther.

Methylalkohol wirkt wie Äthylalkohol berauschend. Sein Genuß bewirkt schwere Vergiftungserscheinungen.

Roher Holzgeist enthält etwa 80% Methylalkohol, 10—15% Azeton, außerdem Azetaldehyd, Allylalkohol, Ester, Öle, Wasser und andere Stoffe in wechselnden Mengen. Nach mehrstündigem Stehen über 2% Kalk erhält man daraus durch Destillation ein farbloses Destillat vom spez. Gew. 0,816. Dieses wird mit Wasser bis zum spez. Gew. 0,935 verdünnt. Dann zieht man nach mehreren Tagen die Flüssigkeit von der öligen Schicht ab und destilliert wieder unter Zusatz von 2% Kalk. Das erhaltene Destillat wird mit 1—2% Schwefelsäure gemischt und nochmals destilliert. Zwischen 64 und 66° geht dabei der Methylalkohol des Handels über, der gewöhnlich noch Azeton enthält, wodurch er für gewisse Zwecke, z. B. zur Herstellung von Teerfarbstoffen nicht verwendbar ist. Um den Methylalkohol rein zu erhalten führt man ihn entweder in die selbst bei 100° C beständige Kalziumchloridverbindung ($CaCl_2.4CH_3OH$), oder in seinen Ester über. Man erhält z. B. aus Holzgeist, konz. Schwefelsäure und Kaliumbioxalat den Oxalsäuremethylester, den man von den fremden Beimengungen reinigt, und dann verseift. Durch Destillation erhält man den reinen Methylalkohol. In ähnlicher Weise kann man über Ameisensäure- oder Benzoesäuremethylester reinen Methylalkohol gewinnen.

Prüfung: Den Gehalt eines wäßrigen reinen Methylalkohols bestimmt man durch Ermittlung des spez. Gew. (s. Tab. von Dittmar und Fawsitt.) In Handelsware bestimmt man den Gehalt an Methylalkohol nach Krämer durch Überführung in Methyljodid, vermittels Phosphortrijodid. In ein etwa 60 ccm fassendes Kölbchen, das mit Rückflußkühler versehen ist, gibt man 30 g Phosphortrijodid und läßt dazu vermittels eines Scheidetrichters tropfenweise 10 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols zulaufen. Am Schlusse fügt man noch 10 ccm einer Lösung von 1 T. Jod in 1 T. Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,7) hinzu. Nachdem man kurze Zeit digeriert hat, destilliert man das entstandene Methyljodid, das wegen seiner großen Flüchtigkeit (Siedep. 44° C) durch einen gut wirkenden Kühler kondensiert werden muß, in einen graduierten Zylinder. Die Anzahl ccm Methyljodid liest man bei 15° ab. Nach Krell geben 5 ccm reiner Methylalkohol 7,19 ccm Methyljodid von 15° C. Aus der gefundenen Menge Methyljodid ist bei Berücksichtigung des spez. Gew. des Methylalkohols sein Prozentgehalt zu errechnen.

Bestimmung des Azetongehaltes nach Krämer: Die Methode beruht darauf, daß Azeton durch Jod bei Anwesenheit von Ätzalkalien vollständig in Jodoform übergeführt wird. In einen Mischzylinder von 50 ccm Inhalt gibt man 10 ccm zweifach Normalnatronlauge, 1 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols und fügt nach gutem Umschütteln 5 ccm zweifach Normaljodlösung hinzu. Nach einiger Zeit setzt man 10 ccm alkoholfreien Äther hinzu und schüttelt nochmals gut durch. Die sich abscheidende Ätherschicht liest man ab und verdunstet einen aliquoten, vermittels einer Pipette herausgenommenen Teil auf einem tarierten Uhrglase, wobei

Jodoform zurückbleibt, das man über konz. Schwefelsäure trocknet und dann wägt. 394 Gew.-Teile Jodoform entsprechen 58 Gew.-Teile Azeton. Hieraus läßt sich der Azetongehalt bei Berücksichtigung des spez. Gew. des Methylalkohols berechnen. Qualitativ prüft man auf Azeton durch Versetzen von 10 ccm Methylalkohol mit Natronlauge und waßriger Kaliumjodidjodlösung. Nach längerem Stehen darf sich bei Abwesenheit von Azeton keine Trübung von ausgeschiedenem Jodoform bilden.

Verwendung: Methylalkohol dient als Lösungsmittel für Harze, Fette und ätherische Öle und zur Bereitung von Firnissen, Polituren und Lacken (Spirituslacken). Hellen Spirituslack erhält man aus 450 g Sandarak, 340 g Terpentinöl und 2,2 L Methylalkohol; weißen harten Spirituslack aus 225 g Mastix, 225 g Sandarak, 225 g Terpentinöl und 2,2 L Methylalkohol. Durchsichtiger Lack besteht aus einer Lösung von 455 g Sandarak, 225 g Mastix und 115 g Dammar in 2,2 L Methylalkohol. Mahagonilack erhält man aus 450 g Sandarak, 115 g Schellack, 225 g Kolophonium, 340 g Terpentinöl, 57 g Elemiharz und 4,5 L Methylalkohol; ist der Lack zu hell, so können einige Gramm Bismarckbraun zugesetzt werden. Das Lösen dieser Harze in Methylalkohol geschieht durch anhaltendes Umschütteln. Methylalkohol dient (mit einem Gehalt von 25% Azeton) zum Denaturieren von Spiritus, zur Beseitigung des Benzolgeruches benzolhaltiger Flüssigkeiten durch Zusatz von 2% Methylalkohol, zum Konservieren von Eiweiß oder Eigelblösungen durch Zusatz von 10—15% Methylalkohol, der vor Verwendung des Eipräparates im Vakuum abdestilliert wird. Zum Reinigen von Fettsäuren: Auf 100 kg Fettsäure 10 kg Methylalkohol und 0,5 kg konz. Schwefelsäure (DRP. 164 154); in England als Brennspiritus. Reiner azetonfreier Methylalkohol dient zur Herstellung von Methyläther, der zum Betrieb von Eismaschinen dienen kann, von Methylchlorid,- bromid oder -jodid. Ersteres erhält man durch Erhitzen von Methylalkohol mit konz. roher Salzsäure im Autoklaven, letzteres durch Eintragen von 10 T. Jod in ein gekühltes Gemisch von 4 T. Methylalkohol und 1 T. amorphem Phosphor; ferner zur Gewinnung von Formaldehyd (Formol, Formalin, Methylaldehyd, Methanol) durch Überleiten der Dämpfe mit Luft über poröse erhitzte Tonkörper, mit fein verteiltem Kupfer oder Platin als Kontaktkörper; von Methylal $(CH_3.O)_2.CH_2$ durch Oxydation von Methylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure unter Erwärmen, Destillation und Rektifikation des Destillates; von Methylschwefelsäure durch Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorsulfonsäure oder aus Methylalkohol mit rauchender Schwefelsäure.

Deutschlands Außenhandel in Holzgeist und Azeton (roh und gereinigt) nach Menge und Wert (s. unter Azeton).

Preise: Holzgeist (techn.) % kg M. 95,00
Methylalkohol, rein % kg M. 100,00
Methylakohol, rein, azetonfrei % kg M. 170,00

Bezugsquellen:
Chemische Fabrik Bruchhausen, G. m. b. H., Bruchhausen bei Hüsten.
Chemische Fabrik Hoherlehme, G. m. b. H., Hoherlehme bei Wildau (Kr. Teltow).
Chemische Fabrik Ottmann, G. m. b. H., Neustadt a. Haardt.
Chemische Werke Fürstenwalde, Dr. B. Becker u. W. Zeidler, G. m. b. H., Fürstenwalde (Spree).
R. Eisenmann, Berlin O., Mühlenstraße 6/7.
C. Erdmann, chem. Fabrik., Leipzig-Lindenau.
Gewerkschaft Marienglück, Köln-Lindenthal.
E. de Haen, chem. Fabrik „List", G. m. b. H., Seelze bei Hannover.
Hartmann u. Hauers, G. m. b. H., Hannover.
Holzverkohlungsindustrie A.-G., Konstanz (Baden).
C. A. F. Kahlbaum in Adlershof bei Berlin.
Methylwerk Worms, G. m. b. H., in Frankfurt a. M.
Verein für chemische Industrie in Frankfurt a. M.

Literatur:

Beilstein, Handbuch der org. Chemie, Hamburg u. Berlin 1893.
M. Klar, Technologie der Holzverkohlung, Berlin 1910.

Ed. Schenk.

Methylglycin s. Photogr. Mat. C, 17.
Methylviolett s. Desinfektionsmittel 126.
Metochinon s. Photogr. Mat. C, 14.
Metogen s. ebda. C, 15.
Metol s. ebda.
Mettlacher Platten s. Tonwaren.
Miedziankit s. Sprengstoffe V, 8, a.
Mikroklin s. Steine II, B, 6.
Mikrozidin s. Desinfektionsmittel 115.
Milchkasein s. Eiweiß 3.

Milchsäure, gewöhnl. Milchsäure, α-Oxypropionsäure; frz.: acide lactique; engl.: lactic acid. *Chem. Zus.*: $CH_3.CHOH.COOH$. Weiße Kristallmasse vom Schmp. 18° und Sp. 119—120°, hygroskopisch. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck

geht sie unter Wasserabgabe teilweise in Anhydrid (Laktid) über. Gewöhnliche Milchsäure bildet einen wasserhellen Sirup, der etwa 75% Milchsäure und etwa 8% Milchsäureanhydrid (Dimilchsäure) enthält. Der Sirup ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Der Sirup läßt sich sehr schwer ohne Zersetzung zur Trockne eindampfen. Technische Milchsäure enthält 0,5—1,0% Asche und, auf etwa 200° erhitzt, 4—6% Gesamtrückstand, der aus Salzen, Dextrinen und andern organischen Beimengungen besteht. Freie Schwefelsäure und Geruch nach Buttersäure dürfen nicht vorhanden sein. Asche und Verkohlungsrückstand sollen obige Werte nicht überschreiten.

Milchsäure reduziert Chromsäure schon bei gewöhnl. Temperatur zu Chromoxyd. Das Zinksalz ist in Wasser schwer löslich und kann zur Reindarstellung der Milchsäure dienen. Rein kann sie auch aus ätherischer Lösung erhalten werden oder durch Destillation der wasserhaltigen Säure unter sehr stark vermindertem Druck.

Bestimmung: Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Milchsäure löst man 10 g in Wasser, füllt auf 100 ccm auf und titriert die heiße Lösung mit Phenolphtalein als Indikator mit Normalkalilauge: 1 ccm n/n KOH entspricht 0,0906 g Milchsäure.

Verwendung: Milchsäure dient in der Gärungsindustrie (z. B. an Stelle von Schwefelsäure) zum Abtöten von schädlichen Mikroorganismen, bezw. zum Abschwachen ihrer schädlichen Wirkungen bei der Hefebereitung. Zum Gerben von Leder; hierfür wird auch ein Milchsäurepräparat „Vegetalin“ verwendet, das durch Eindampfen von milchsäurehaltigen Abwässern von Konserven- und Sauerkrautfabriken mit etwa 8,6—9,6% Milchsauregehalt gewonnen wird (DRP 104281 u. 113385), es dient wie die Milchsäure zum Entkalken, Beizen und Schwellen des Leders. Zum Aufhellen feinen Oberleders verwendet man eine 5%ige Boraxlösung als erstes und eine 4%ige Milchsäurelösung (anstatt Schwefelsäure) als zweites Bad, in der Färberei zur Herstellung von galvanischen Bädern als Ersatz für Kaliumzyanid. — Als Ersatz für Milchsäure dienen Essigsäure, besonders aber Ameisensäure. Milchsäure dient als Ersatz von Weinsäure oder Zitronensäure in der Genußmittelindustrie.

Von der Einfuhr 1913 entstammten: aus Frankreich 0,4 t, aus der Schweiz 4,7 t; ausgeführt wurden: nach Frankreich 282,1 t nach Großbritannien 764,2 t, nach Japan 28,3 t, nach den Vereinigten Staaten 204 t.

Deutschlands Außenhandel in Milchsäure und milchsauren Salzen:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1906[1])	4,6	2	547	246
1907	4,2	2	835	376
1908	2,1	1	973	486
1909	3,0	2	1047	522
1910	19,1	10	1278	639
1911	15,5	9	1807	1141
1912	50,7	28	1771	1232
1913	12,0	7	2049,5	1309

[1]) Nur für 10 Monate.

Preise: Milchsäure, % kg M
techn. gelb (50%) 40,00
„ „ (80%) 67,00
gereinigt (spez. Gew. 1,150) . . . 250,00
„ („ „ 1,210) . . . 350,00
chem. rein, weiß (spez. Gew. 1,210) DAV. 500,00
Milchsäureanhydrid 1200,00
Im Jahre 1918 kosteten:
Milchsäure, techn. rein Ph.G.V. . 750,00
„ f. Genußmittelzwecke 550,00

Bezugsquellen: C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. (techn. f. Färbereien); C. Erdmann, chem. Fabrik, Leipzig-Lindenau; E. Merck, Darmstadt; Dr. Krüger u. Sommerfeld, Kassel; Knab u. Lindenhayn, Grünroda bei Niederstriegis i. Sa. (techn. f. Färbereien); Staßfurter chem. Fabrik vorm. Vorster u. Grüneberg AG., Staßfurt (u. Salze). — Milchsaures Eisen und milchsaurer Kalk: Dr. Paul Lohmann, chem. Fabrik, Hameln a. d. Weser.

Literatur:

G. Schäfer, Die Fortschritte auf dem Gebiete der Milchsäurefabrikation.
A. A. Claflin, Fabrikation und Anwendung der Milchsäure (Chem. Ind. 1897, 16, 516).

Ed. Schenk.

Milchweiß s. Farbstoffe I, 34.
Milchzucker s. Zucker 5.
Militärpulver s. Sprengstoffe V, 4, a.
Miloriblau s. Farbstoffe I, 7.
Milorigrün s. Farbstoffe I, 21.
Mimosenrinde s. Gerbstoffe 3.
Minargent s. Legierungen II, a.
Minchew s. Textilien unter Seide.
Mineralbergblau s. Farbstoffe I, 54.
Mineralblau s. ebda.; s. a. Wolframsäure.
Mineralfarben s. Farbstoffe I; II.
Mineralgelb s. ebda. I, 9; s. a. Wolframsäure.
Mineralgrau s. Farbstoffe I, 82.
Mineralien s. Kristalle; Steine I, II.
Mineralkermes s. Antimontrisulfid.

Mineralith s. Steine III, 11.
Mineralöle s. Fette I, 1.
Mineralöle, wasserlösliche, s. Fette I, 12.
Mineralviolett s. Farbstoffe I, 62.
Mineralweiß s. ebda I, 6; 34; s. a. Bariumsulfat.
Minite s. Sprengstoffe V, 6, b.
Minium s. Farbstoffe I, 12; Mennige.
Mirbanöl s. Nitrobenzol.
Mischgas s. Azetylen.
Mischpulver s. Sprengstoffe V, 4.
Mischzemente s. Steine V, A, 6.
Mitisgrün s. Farbstoffe I, 12.
Mitisguß s. Eisen B, III.
Mittelöl s. Steinkohlenteer 10.
Moellon s. Fette II, C, 7.
Mohair s. Textilien A, III, a, 3.
Mohnöl s. Fette II, B, 6; Konstanten s. ebda. II, A.
Mohrsches Salz s. Ammoniumpersulfat.
Molton s. Textilien C, II, 15.

Molybdän, franz.: molybdène; engl.: molybdenum. (Das Mineral Molybdänglanz, Molybdäna oder Wasserblei wurde früher mit Graphit oder Reißblei vielfach verwechselt; μόλυβδος = Blei, vielleicht auch = Graphit.)

Chemisches Element: Metall; Bezeichnung: Mo. Atomgewicht: 96,0.

Kristallform nicht bekannt. — Das durch Kohle oder Wasserstoff aus Molybdäntrioxyd (MoO_3) reduzierte Metall ist ein mehr oder weniger feines kristallinisches Pulver; im elektrischen Ofen oder aluminothermisch läßt sich auch im größeren Maßstabe geschmolzenes Metall mit grober Kristallstruktur erzeugen. Ein sehr fein verteiltes pyrophorisches Metall erhält man aus dem Amalgam; s. unter „Elektrochemisches Verhalten". Weiteres über Struktur s. bei Bearbeitbarkeit.

Schmelzpunkt: 2450°—2550° [1]).

Siedepunkt: das Metall ließ sich im Lichtbogenofen destillieren [2]).

Dichte: 10,0—10,2 (17,5°/4° [3]); bei gezogenem Draht nimmt die Dichte mit dem Bearbeitungsgrad zu bis 10,32.

Wärmeausdehnungskoeffizient: von 0°—100°: 5,3—5,6 . 10^{-6}. [4])

Spezifische Wärme: von —253° bis —196°: 0,0141; von —188° bis + 20,0°: 0,0555; von 15° bis 440°: 0,0740 [5]).

Verbrennungswärme: Für die Reaktion Mo + 3 O = MoO_3 (konst. Vol.) werden die Zahlen 166140 und 168576 cal angegeben [6]).

Härte des geschmolzenen Metalles: 5,5 nach Mohs [7]); Kohlegehalt erhöht die Härte bedeutend.

Zusammendrückbarkeit bei 20°: 0,47 . 10^{-6}/Megabar [8]).

Dehnbarkeit s. Bearbeitbarkeit.

Zerreißfestigkeit: Z ist groß und stark vom Bearbeitungszustand abhängig; bei harten Drähten ergab sich [9]):

für Durchmesser von

	0,125	0,07	0,038 mm
Z =	140/182	161/189	189/217 kg/qmm

Biegsamkeit s. Bearbeitbarkeit.

Farbe: Kompaktes Metall ist silberweiß; das pulvrige Metall ist hell-schiefergrau bis schwarzgrau, um so dunkler, je feinkörniger es bei der Reduktion ausgefallen ist.

Reflexionsvermögen: [10]) Für

λ =	0,4	0,6	0,8	1,4	2,0	4,0	6,0 μ
	44	47,6	52,3	69	81,6	90,5	93,0%
	8,0	10	12 μ				
	93,7	94,5	95,2 %				

Optisches Spektrum [10a]).

Elektrischer Widerstand bei 25°:
für harten Draht 5,6 . 10^{-6} Ohm/ccm;
für weichen (ausgeglühten) Draht 4,8 . 10^{-6} Ohm/ccm.

Temperaturkoeffizient von 0°—170°: 0,5% für 1° C. Das Verhältnis $r_{1000} : r_0 = 5{,}7$ [9]).

Thermoelektrische Eigenschaften: Thermokraft W/Mo s. Wolfram.

Magnetismus: Nicht ferromagnetisch, schwach paramagnetisch. Massensuszeptibilität: $\chi . 10^6 = + 0{,}603$ bei 18° [11]).

Elektrochemisches Verhalten: Aus seinen wäßrigen Salzlösungen ist Molybdän durch den elektrischen Strom nicht abzuscheiden; unter günstigen Umständen werden dagegen aus Salzschmelzen geringe Metallmengen erhalten [12]); bei der Elektrolyse von Molybdänchloridlösungen mit Quecksilberkathode bildet sich ein Molybdänamalgam [13]). — Ein bestimmtes elektrolytisches Potential hat Molybdän nicht; vielmehr kann es je nach der Vorbehandlung alle Potentiale zwischen einem äußerst aktiven Zustand (ε_h = —0,74 V gegen n-Kaliumchloridlösung, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode = 0; Vorzeichen bedeutet Ladung des Metalles) und einem höchst passiven Zustand (ε_h = +0,66) annehmen. Passivierend wirken Oxydationsmittel, einige Säuren und anodische Polarisation; Aktivierung findet durch Basen und kathodische Polarisation statt. Als Anode eines (nicht passivierenden) Stromes löst sich Molybdän in Säuren, Alkalien und Neutralsalzen stets als Mo^{VI}. Passiviertes Molybdän wird unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen.

Röntgenspektrum [14]):

K-reihe

	α_2	α_1	β_1
$\lambda . 10^{-8}$ cm =	0,714	0,709	0,633

L-reihe

α_2	α_1	α_3	β_1
5,410	5,403	5,381	5,175

Die Absorptionsbandkante für Röntgenstrahlen der K-reihe liegt bei $\lambda . 10^8$ = 0,611 [15]).

Verhalten gegen Gase: An der Luft und in Sauerstoff ist Molybdän bei gewöhnlicher Temperatur völlig beständig; das Pulver entzündet sich aber bei mäßigem Erwärmen und verbrennt zu MoO_3; ebenso geht bei hinreichend hoher Temperatur auch kompaktes Metall in Gegenwart von Sauerstoff vollständig in dieses Oxyd über, das wegen seiner Flüchtigkeit keine schützende Schicht bildet. — Wasserstoff wird von Molybdän nicht aufgenommen; Stickstoff wirkt bei niedrigen Temperaturen nicht ein, bei hohen scheint Nitridbildung einzutreten. Sauerstoffhaltige Gase (N_2O, NO, CO_2), besonders auch Wasserdampf oxydieren das Metall in der Hitze. Fluor greift Molybdän leicht an, ebenso Chlor und Brom bereits bei schwachem Erwärmen. Aus CO und CH_4 nimmt Mo von etwa 700° an Kohle auf unter Bildung von Karbiden. Schwefelwasserstoff gibt bei 1200° Sulfid. Gegen Wasser ist kompaktes Metall beständig, das Pulver scheint von lufthaltigem Wasser oxydiert zu werden.

Verhalten gegen andere Stoffe. Verdünnte Sauren (HF, HCl, H_2SO_4) wirken in der Kalte auf Mo kaum ein; in der Hitze soll verdunnte Salzsäure stärker wirken, als die konzentrierte. Heiße konzentrierte Schwefelsäure löst das Metall unter Oxydation zu MoO_3. Ziemlich leicht wird es von verdünnter Salpetersäure bereits in der Kälte angegriffen, während konzentrierte Salpetersäure weniger stark einwirkt. Gemische von HNO_3 und HCl oder HF oxydieren sehr heftig. Von Alkalihydroxyden (gelöst oder geschmolzen) wird Mo nicht angegriffen, dagegen wird es sehr energisch gelöst (unter Molybdatbildung) von schmelzenden Nitriten, Nitraten, Peroxyden, Chloraten. — Edle Metalle fallt Mo unter geeigneten Verhältnissen aus ihren Lösungen aus.

Molybdan als Katalysator s. Verwendung.

Technisch wichtige Verbindungen sind: Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäure, MoO_3, und Ammonium-para-molybdat, $3(NH_4)_2O.7MoO_3.4H_2O$. Von den Legierungen des Molybdäns haben die naturharten Molybdänstähle eine nicht unerhebliche Bedeutung erlangt.

Molybdän ist kenntlich an der Bildung der gelblich weißen flüchtigen Molybdänsäure bei starkem Erhitzen an der Luft; für gelöste Molybdänverbindungen sind zahlreiche charakteristische Reaktionen bekannt.

Haltbarkeit: Kompaktes Mo ist bei Zimmertemperatur an der Luft haltbar, bei erhöhter Temperatur muß es gegen Oxydation geschützt werden. Sein Verhalten gegen Reagentien ist oben beschrieben. Gegen die verschiedenen mechanischen Beanspruchungen ist Mo recht widerstandsfähig.

Bearbeitbarkeit: Molybdän wird bei seiner Darstellung meist als Pulver, in einigen Fällen (aluminothermisch und im Lichtbogenofen) auch im geschmolzenen Zustand erhalten. Ganz reines geschmolzenes Metall stellt man her durch Zusammenpressen des Pulvers zu Stäben und Abschmelzen derselben (unter Luftausschluß) im Lichtbogen oder durch Widerstandserhitzung; eine technisch brauchbare Formung des Metalles durch Schmelzen und Gießen scheint noch nicht geglückt zu sein. Sie wird dadurch erschwert, daß bei dem sehr hochliegenden Schmp. das Metall auf Tiegel- und Formmaterial stark einwirkt und dadurch Verunreinigungen aufnimmt, die die mechanische Bearbeitbarkeit vermindern. Um Molybdän in eine mechanisch verwendbare Form zu bringen, preßt man das reine Pulver zu Stäben oder Platten unter starkem Druck und erhitzt diese in Wasserstoff (am besten durch den elektrischen Strom) bis nahe zum Schmelzen, ganz ähnlich, wie beim Wolfram näher beschrieben ist. Man erhält dann kleinkristallinische Formstücke, die noch etwas spröde sind, sich aber feilen, bohren, sägen und fräsen lassen. Dieses „gesinterte" Metall kann auch gehämmert, geschmiedet und gewalzt werden. Die Verarbeitung von gesinterten Stäben zu Stangen und Draht durch Hämmern und Ziehen erfolgt genau wie beim Wolfram (s. d.), bietet aber geringere Schwierigkeiten, weil Molybdän weniger spröde ist. Bei dieser mechanischen Bearbeitung wird die Struktur zuerst feinkörnig, dann glasig und schließlich vollständig sehnig; Draht von etwa 2 mm Durchmesser ist duktil, d. h. ziehbar und auch in der Kälte biegsam; diese Eigenschaft steigert sich mit abnehmender Stärke. Der gezogene Draht ist hart und federnd; durch Ausglühen wird er weich. Über die Änderung von Dichte und Zugfestigkeit s. oben. — Molybdän läßt sich im Lichtbogen in Wasserstoff mit Wolfram, Eisen, Nickel gut verschweißen; es ist aber mit den bekannten Mitteln nicht lötbar.

Verwendbarkeit: Ein Zusatz von Molybdän zum Stahl übt ähnlich günstige Wirkungen aus wie Wolfram, doch ist dies durch Molybdän nicht vollständig zu ersetzen. Näheres über die Molybdän-Eisenlegierungen, deren Herstellung Mennicke[17]) beschreibt (s. bei Eisen u. Stahl, V).

Molybdändraht und -band sind wertvolle Materialien für die Glühlampenindustrie, die sie zu Haltern und Elektroden des Wolframglühfadens verwendet, wozu dieses Metall wegen des hohen Schmp. und

der günstigen mechanischen Eigenschaften sehr geeignet ist; als Glühfaden selbst ist es nicht brauchbar, weil es leicht zerstäubt. — Molybdändraht und -band eignet sich auch vorzüglich als Heizwiderstand elektrischer Öfen; es muß allerdings dabei sorgfältig gegen Luftzutritt geschützt werden. Vielleicht ist das Metall auch zu Thermoelementen für hohe Temperaturen geeignet. — Da Molybdändraht sich in gewisse Glassorten gasdicht einschmelzen läßt, so kann es als Stromzuführung geschlossener Glas- und Quarzgefäße dienen, z. B. für Quecksilberdampfgleichrichter u. dgl.[16]). — Auch als Katalysator, z. B. für die Ammoniaksynthese, ist Molybdän in Vorschlag gebracht worden.

Dem Wolfram ist Molybdän vielfach überlegen durch bessere mechanische Bearbeitbarkeit; es steht ihm aber weit nach durch den niedrigeren Schmp., größere Flüchtigkeit und durch viel geringeren Widerstand gegen chemische Einflüsse.

Handelsformen sind: Technisches Molybdänmetall (Pulver) und chemisch reines Metall. Molybdändraht wird meist in den Glühlampenfabriken selbst hergestellt, ist aber auch im Handel zu haben.

Bezugsquellen: A. Nieske - Dresden. — Deutsche Molybdänwerke-Teutschenthal.

Fundorte: Das technisch wichtigste Molybdänerz ist Molybdänglanz; er findet sich in verwertbaren Mengen in den Vereinigten Staaten, Mexiko, Australien, Indien. In Europa liefern Schweden und Norwegen erhebliche Mengen Erz. Ein deutsches Vorkommen bei Parthenkirchen scheint bereits erschöpft zu sein.

Literatur:

A. Allgemeines.

Gmelin-Krauts Handbuch d. anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. III, 1.
Abeggs Handbuch der anorg. Chemie 4, 1, 2.

B. Besondere Hinweise.

1. v. Pirani, Meyer, Ber. d. D. phys. Ges. **14**, 426 (1912). — Waidner, Burgess, Measurement of high Temp. 446 u. 493 (1912). — v. Wartenberg, Ber. d. D. phys. Ges. **12**, 121 (1910).
2. Moissan, Compt. rend. **142**, 425.
3. Lederer, Unters. über reines geschmolzenes Molybdän, Diss. München 1911 (Techn. Hochschule). — Fink, Amer. Elektroch. Soc. **17**, 232 (1910). — Chem. News **104**, 34.
4. Beckmann, Physik. Z. **18**, 507 (1917).
5. Dewar, Proc. Roy. Soc. **A 89**, 158 (1913). — Richards, Jackson, Z. phys. Chem. **70**, 414 (1910). — Defacqz, Guichard, Ann. chim. phys. (7) **24**, 139 (1901).
6. Delépine, Bull. soc. chim. (3) **29**, 1166 (1903).
7. Lederer s. 3.
8. Richards, Bartlett, Z. Elch. **13**, 519 (1915).
9. Fink s. 3.
10. Coblentz, Journ. Frankl. Inst. **170**, 169 (1910).
10a. Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie 3, 1, 1448.
11. Owen, Ann. Phys. (4) **37**, 657 (1912).
12. Ott, Elektrolyse geschmolzener Molybdate usw., Diss. München, Techn. Hochsch. 1911.
13. Férée, Compt. rend. **122**, 733.
14. Siegbahn, Frieman, Ann. Phys. (4) **49**, 611 (1916).
15. de Broglie, Compt. rend. **163**, 87 (1916).
16. Podizus, DRP. 290 606 u. 293 963 (1916).
17. Mennicke, Elektroch. Z. **20**, 181—215—250—271 (1913).

I. Koppel.

Molybdänstahl s. Eisen V, 3.
Möllersche Decken s. Steine V, C.
Monachia (Glasfließen) s. Steine III, 15.
Monazitsand s. Seltene Erden.
Mondamin s. Stärke.
Mondstein s. Leuchtmassen.
Monelmetall s. Legierungen II, a.
Monierdecken s. Steine V, C.
Monieta s. Steine V, L, d.
Monit s. Plastische Massen 4.
Monochlordinitrin s. Sprengstoffe V, 3, c.
Monochlordinitroglyzerin s. ebda. V, 3, c.
Monochloressigsäure s. Chloressigsäuren 1.
Monopolkalk s. Steine V, A, 7.
Monopolöl s. Fette II, F.
Monopolseife s. ebda.
Monosolvol s. ebda.
Montanin s. Desinfektionsmittel 26.

Montanwachs: (Braunkohlenbitumen, einige harzreiche Sorten heißen auch Erdharz).

Das Montanwachs kommt erst seit zwei Jahrzehnten in den Handel, da es, obwohl schon längere Zeit bekannt, erst seit etwa 1901 im Großen hergestellt wird. Das Montanwachs wird durch Extraktion der Braunkohle, vor allem mit Benzol, aber auch mit Benzin, selten mit Trichloräthylen hergestellt. Es ist eine harte, spröde Masse von muscheligem Bruch, vom Schmp. 70—90°, meist etwa 83—87°. Es besteht aus Estern der Geocerinsäure und Montansäure mit hochwertigen Alkoholen; ferner enthält es mehr oder weniger Harz (10—70%) und huminsäureartige Stoffe. Je mehr Wachsester und je weniger Harz es enthält, desto besser ist es in der Regel. Die beste Kohle für Montanwachsherstellung, der Pyropissit, der davon mehr als 50% enthält, wird kaum mehr aufgefunden,

und man sieht eine Kohle, die in getrocknetem Zustande etwa 10% Ausbeute liefert, schon als gut an. Man prüft solche Kohlen durch eine Probeextraktion im Laboratorium, verdampft den Extrakt und wägt den Rückstand. Die Extraktion erfolgt im großen in Apparaten, die jeweils etwa 500—1000 kg getrocknete Kohle fassen, denn die Kohle muß vorher vom größten Teile der Grubenfeuchtigkeit befreit werden, da sonst die organischen Lösungsmittel die Kohle nicht angreifen. Das von der Kohle ablaufende, mit Montanwachs beladene heiße Lösungsmittel läuft in Verdampfer, aus denen das Lösungsmittel ständig abdestilliert, in Kühlern verdichtet wird und wieder auf die Kohle rieselt. Schließlich wird das im Verdampfer zurückbleibende geschmolzene Montanwachs abgelassen und erstarrt dann in großen Blechpfannen, aus denen es nach dem Erstarren herausgeschlagen wird. Es kommt in unregelmäßigen Stücken, wie sie beim Zerschlagen entstehen, in Säcken zu etwa 50 kg in den Handel. Es wird fast ausschließlich in der Halleschen Gegend hergestellt. Kleine Mengen werden in der Gegend von Karlsbad gewonnen.

Mit seiner Gewinnung beschäftigen sich die folgenden Firmen: A. Riebeck'sche Montanwerke, Halle — Montanwachsfabrik Schliemann, Pömelte, Sitz Hamburg — Bruckdorf-Nietlebener Bergbau-Verein, Halle — Montanwachsgesellschaft Heimann, Halle — Schlickumwerke, Sitz Hamburg — Erdharzwerke Olbersdorf bei Zittau — Montanwachswerke Irmgardsglück und Corona bei Karlsbad.

Jährlich mögen zurzeit etwa 15000 t gewonnen werden. Es diente vor dem Kriege vor allem zur Herstellung von Schuhkrem, zur Herstellung von Phonographenwalzen und zum Härten von konsistenten Fetten. Im Kriege ist es fast ausschließlich zur Gewinnung von konsistenten Schmierfetten gebraucht worden und für Heißwalzenfette. Der Preis war vor dem Kriege schwankend von etwa 40—60 M. für 100 kg. Im Kriege sind teilweise Preise bis über 2000 M. für 100 kg bezahlt worden. Mitte 1919 war der offizielle Preis 275 M., doch werden unter der Hand weit höhere bezahlt. Verfälscht wird das Montanwachs kaum, doch kommen Gemische von Montanwachs mit Paraffin, mit Asphalt, mit Harz in den Handel, die teilweise schon fertige Gemische für Herstellung von Schuhkrem, Bohnerwachs und anderen Montanwachspräparaten sind. Man prüft das Montanwachs auf seinen Schmp., der schon ein wesentliches Zeichen für seine Reinheit ist, ferner auf seinen Harzgehalt, der durch Ausziehen pulverförmigen Montanwachses mit warmem Alkohol oder kaltem Äther ermittelt werden kann. Die beste Probe ist aber stets ein Versuchsansatz mit Montanwachs für den beabsichtigten Zweck, z. B. Schuhkrem, konsistentes Fett, um zu sehen, ob es seinem Zweck entspricht. Ferner prüft man noch das Wachs auf seine Säure- und Verseifungszahl.

Montanwachsanalysen	I	II
Schmp.	85°	82°
Asche	1,76%	0,46%
Rückstand	2 „	1 „
Harzgehalt	12,6 „	23,4 „
Säurezahl	16,4 „	19,2 „
Esterzahl	30,8 „	30,8 „
Verseifungszahl	47,2 „	50,0 „

E. Graefe.

Montpelliergelb s. Farbstoffe I, 12.
Monzonit s. Steine II, J, 9.
Moorleinen s. Textilien C, II, 4.
Moosgrün s. Farbstoffe I, 21; 24; 54.
Morbicid s. Desinfektionsmittel 86.
Mörtel s. Steine V, A.
Mosaikfliesen s. Steine V, B, 6.
Mosaikfußböden s. Tonwaren.
Mosaikgold s. Legierungen I, b, 2.
Mosaikputz s. Steine V, A, 2.
Mosaikterrazzo s. Steine V, B, 2.
Mosaisches Gold s. Gold (goldähnl. Leg.); Legierungen I, b, 2.
Motorenöle s. Fette I, 10.
Mowilith s. Plastische Massen 10, a.
Mowrahfett, Konstanten s. Fette II, A.
Mucilage s. Fette II, D.
Mucin s. Leim.
Muffelemaillen s. Farbstoffe II, A, 4.
Muffelfarben s. ebda.
Muffellüster s. ebda.
Muga s. Textilien A, III, b, 2.
Mulegarn s. Textilien B, III, 2.
Mühlhauserweiß s. Farbstoffe I, 15.
Müllerite s. Sprengstoffe V, 4, b.
Mumie s. Farbstoffe I, 65.
Mumiin s. ebda.
Münchenerlack s. Farbstoffe I, 43.
Mundargutta s. Guttapercha.
Mundleim s. Kitte 2.
Mungo s. Textilien A, III, a, 2.
Muntzmetall s. Legierungen I, b, 3.
Münzenlegierungen s. Legierungen II, a.
Münzmetall (Silber) s. Silber, Legierungen 9.
Murolit s. Steine V, K.
Muschelgold s. Gold, chem.
Muschelkalk s. Steine II, J, 1, b.
Muschelseide s. Textilien A, III, b, 4.
Musivgold s. Gold (goldähnl. Leg.); Zinnsulfid; Zinnchlorür; Legierungen I, b, 2.
Muskowit s. Steine II, B, 11.
Myrobalanen s. Gerbstoffe 10.

N

Naats s. Steine I, 6.
Nachmühlenöl s. Fette II, B, 8.
Nadelhölzer s. Holz A.
Nagelfluh s. Steine II, J, 30.
Nähgarne s. Textilien B, III, 2.
Naphtha s. Fette I, 1.
Naphtalin s. Steinkohlenteer 16.

Naphtole und Naphtylamine. 1. α-Naphtol. $C_{10}H_7.OH$. Mol.-Gew. 144,06.

Darstellung. Durch Schmelzen von α-Naphtalinsulfonsäure mit Ätzkali oder Ätznatron bei 270—320° oder reiner und frei von β-Naphtol durch Erhitzen von schwefelsaurem α-Naphtylamin mit Wasser im Autoklaven auf 200°[1]).

Eigenschaften. α-Naphtol bildet aus heißem Wasser kristallisiert farblose glänzende monokline Nadeln von phenolartigem Geruch. Schmp. 94°, Sp. 278—280°, wobei es unter geringer Zersetzung destilliert. Spez. Gew. bei 4° 1,224[2]). Mit Wasserdampf flüchtig. Kaum löslich in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Kaustische Alkalien lösen es leicht unter Bildung von Naphtolaten, aus denen das α-Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird. Die wäßrige Lösung zeigt in Ammoniak eine blaue Fluoreszenz. Eisenchlorid scheidet aus einer wäßrigen α-Naphtollösung violette Flocken ab, wobei Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ gebildet wird.

Farbreaktionen[3]). 1. Die wäßrige Lösung wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt 2. die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die Färbung verschwindet nach einigem Stehen. 3. Schmilzt man 0,5 g α-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Min. lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine rote Farbe an und löst sich in Alkohol mit roter Farbe. 4. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt 0,1 g α-Naphtol zu, so entsteht nach dem Schütteln eine sehr beständige rote Färbung. 4. α-Naphtol gibt beim Zusatz von 2 Tropfen Natriumhypobromitlösung (30 ccm NaOH von 36° Bé, 100 ccm Wasser, 5 ccm Brom) zu 10 ccm seiner gesättigten wäßrigen Lösung eine violette Färbung bzw. Niederschlag. (Geeignet zum Nachweis von α-Naphtol neben β-Naphtol)[4]). Weitere Farben- und Unterscheidungsreaktionen von α- und β-Naphtol[4]).

Prüfung. Das technische α-Naphtol bildet geschmolzene Massen. Es enthält gewöhnlich Beimengungen von β-Naphtol. Der Schmelzp. ist etwas niedriger, als oben für das reine Produkt angegeben Im übrigen vergl. das unter β-Naphtol Gesagte.

Verwendung. Zur Darstellung von α-Naphtolsulfonsäuren, Nitroderivaten (vor allem Dinitronaphtol), Naphtolgelb S, α-Naphtolblau und Azofarbstoffen.

Preise.

α-Naphtol technisch	100 kg	150.00	Mk.
„ krist. med.	100 g	—.80	„
	1 kg	6.00	„

Bezugsquellen s. u.

Literatur:

G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig 1900, Bd. 1, S. 169 ff.
Besondere Hinweise s. u.

2. β-Naphtol. *Darstellung.* Durch Verschmelzen von β-Naphtalinsulfonsäure mit Ätzkali oder Ätznatron analog α-Naphtol (s. d.).

Eigenschaften. β-Naphtol bildet farblose, glänzende, fast geruchlose monokline Blättchen oder rhombische Tafeln. Schmelzp. 122°. Es siedet bei 286° unter geringer Zersetzung und sublimiert schon bei viel niedrigerer Temperatur. Spez. Gew. bei 4° 1,217[3]). Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. Löst sich in 1000 T. kaltem und in 75 T. siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien wie α-Naphtol. Die wäßrige Lösung zeigt mit Ammoniak violette Fluoreszenz. Mit Eisenchlorid tritt eine schwachgrüne Färbung ein und nach einiger Zeit werden weiße Flocken von Dinaphtol $C_{20}H_{14}O_2$ gefällt.

Farbreaktionen[5]). 1. Die wäßrige Lösung wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt, die Färbung verschwindet bei einem geringen Überschuß des Reagens. 2. Die alkoholische Lösung (1+5) wird durch Eisenchlorid beständig grün gefärbt. 3. Schmilzt man 0,5 g β-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Min. lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine tiefblaue Farbe an und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe. 4. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt 0,1 g β-Naphtol zu, so entsteht eine chlorophyllgrüne Lösung.

N

Naats s. Steine I, 6.
Nachmühlenöl s. Fette II, B, 8.
Nadelhölzer s. Holz A.
Nagelfluh s. Steine II, J, 30.
Nähgarne s. Textilien B, III, 2.
Naphtha s. Fette I, 1.
Naphtalin s. Steinkohlenteer 16.

Naphtole und Naphtylamine. 1. α-Naphtol. $C_{10}H_7.OH$. Mol.-Gew. 144,06.

Darstellung. Durch Schmelzen von α-Naphtalinsulfonsäure mit Ätzkali oder Ätznatron bei 270—320° oder reiner und frei von β-Naphtol durch Erhitzen von schwefelsaurem α-Naphtylamin mit Wasser im Autoklaven auf 200°[1]).

Eigenschaften. α-Naphtol bildet aus heißem Wasser kristallisiert farblose glänzende monokline Nadeln von phenolartigem Geruch. Schmp. 94°, Sp. 278—280°, wobei es unter geringer Zersetzung destilliert. Spez. Gew. bei 4° 1,224[2]). Mit Wasserdampf flüchtig. Kaum löslich in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Kaustische Alkalien lösen es leicht unter Bildung von Naphtolaten, aus denen das α-Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird. Die wäßrige Lösung zeigt in Ammoniak eine blaue Fluoreszenz. Eisenchlorid scheidet aus einer wäßrigen α-Naphtollösung violette Flocken ab, wobei Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ gebildet wird.

Farbreaktionen[3]). 1. Die wäßrige Lösung wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt 2. die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die Färbung verschwindet nach einigem Stehen. 3. Schmilzt man 0,5 g α-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Min. lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine rote Farbe an und löst sich in Alkohol mit roter Farbe. 4. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt 0,1 g α-Naphtol zu, so entsteht nach dem Schütteln eine sehr beständige rote Färbung. 4. α-Naphtol gibt beim Zusatz von 2 Tropfen Natriumhypobromitlösung (30 ccm NaOH von 36° Bé, 100 ccm Wasser, 5 ccm Brom) zu 10 ccm seiner gesättigten wäßrigen Lösung eine violette Färbung bzw. Niederschlag. (Geeignet zum Nachweis von α-Naphtol neben β-Naphtol)[4]). Weitere Farben- und Unterscheidungsreaktionen von α- und β-Naphtol[4]).

Prüfung. Das technische α-Naphtol bildet geschmolzene Massen. Es enthält gewöhnlich Beimengungen von β-Naphtol. Der Schmelzp. ist etwas niedriger, als oben fur das reine Produkt angegeben Im übrigen vergl. das unter β-Naphtol Gesagte.

Verwendung. Zur Darstellung von α-Naphtolsulfonsäuren, Nitroderivaten (vor allem Dinitronaphtol), Naphtolgelb S, α-Naphtolblau und Azofarbstoffen.

Preise.

α-Naphtol technisch	100 kg	150.00	Mk.
„ krist. med.	100 g	–.80	„
	1 kg	6.00	„

Bezugsquellen s. u.

Literatur:

G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig 1900, Bd. 1, S. 169 ff.
Besondere Hinweise s. u.

2. β-Naphtol. *Darstellung.* Durch Verschmelzen von β-Naphtalinsulfonsäure mit Ätzkali oder Ätznatron analog α-Naphtol (s. d.).

Eigenschaften. β-Naphtol bildet farblose, glänzende, fast geruchlose monokline Blättchen oder rhombische Tafeln. Schmelzp. 122°. Es siedet bei 286° unter geringer Zersetzung und sublimiert schon bei viel niedrigerer Temperatur. Spez. Gew. bei 4° 1,217[3]). Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. Löst sich in 1000 T. kaltem und in 75 T. siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien wie α-Naphtol. Die wäßrige Lösung zeigt mit Ammoniak violette Fluoreszenz. Mit Eisenchlorid tritt eine schwachgrüne Färbung ein und nach einiger Zeit werden weiße Flocken von Dinaphtol $C_{20}H_{14}O_2$ gefällt.

Farbreaktionen[5]). 1. Die wäßrige Lösung wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt, die Färbung verschwindet bei einem geringen Überschuß des Reagens. 2. Die alkoholische Lösung (1+5) wird durch Eisenchlorid beständig grün gefärbt. 3. Schmilzt man 0,5 g β-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Min. lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine tiefblaue Farbe an und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe. 4. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt 0,1 g β-Naphtol zu, so entsteht eine chlorophyllgrüne Lösung.

Prüfung[6]). Das techn. β-Naphtol bildet eine farblose oder schwachgelblich gefärbte Masse von strahligem Bruch. Es ist in der Regel sehr rein. Es soll annähernd den richtigen Schmelzp. zeigen und sich an der Luft nicht bräunen. — Anorganische Stoffe: 0,5 g β-Naphtol dürfen beim Erhitzen höchstens 0,5 mg Rückstand hinterlassen. — α-Naphtol: Löst man 1 g β-Naphtol in 100 ccm siedendem Wasser, so darf die nach dem Erkalten filtrierte Lösung durch überschüssige Chlorkalklösung nicht violett gefärbt werden. — Naphtalin: 1 g β-Naphtol muß sich ohne Rückstand in 50 ccm Ammoniak (spez. Gew. = 0,96) auflösen. — Fremde Verunreinigungen: Die ammoniakalische Lösung darf nur blaßgelb, nicht aber braun gefärbt sein. — Organische Säuren: Schüttelt man 1 g β-Naphtol mit 100 ccm Wasser, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht röten. — Den Wassergehalt bestimmt man durch Erhitzen bis zur beginnenden Destillation. Unterscheidung der Naphtole und Erkennung in Gemischen[7]).

Quantitative Bestimmung von α- und β-Naphtol nach F. W. Küster[8]), jodometrisches Verfahren zur Titration des β-Naphtols[9]).

Nachweis geringer Mengen von α-Naphtol in β-Naphtol[10]). Jodometrische Bestimmung von β-Naphtol[11]).

Verwendung. Zur Darstellung von β-Naphtolsulfonsäuren, Nitroso-β-Naphtol, β-Naphtylamin, Meldolablau und Azofarbstoffen. In der Färberei und im Zeugdruck zur Herstellung von sog. Eisfarben (z. B. Nitranilinrot) auf Textilfasern. In der Medizin wird β-Naphtol als Antiseptikum gegen Hautkrankheiten in Form von Salben und alkoholischen Lösungen (besonders in Form des Natriumsalzes, als basisches Wismutsalz oder als Quecksilbersalz) verwendet (s. Desinfektionsmittel 115). Gegen Darmkatarrhe wird der β-Naphtolmilchsäureester in den Handel gebracht. Auch das Dijod-β-Naphtol dient als Antiseptikum. Der β-Naphtolmethyläther riecht nach Neroliöl und kommt unter dem Namen Nerolin, Jara-Jara usw. für Parfümeriezwecke in den Handel. Der Äthyläther riecht, stark verdünnt, nach Akazien und wird auch in der Parfümerie verwendet.

Preise.

β-Naphtol techn.	100 kg	120,00 Mk.
techn. Pulver	100 „	135,00 „
β-Naphtol weiß med. D. A. B. 5	1 „	3,20 „

Bezugsquellen siehe weiter unten.

Literatur:

Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig 1900, Bd. 1, S. 171.
Besondere Hinweise s. weiter unten.

3. α-Naphtylamin. $C_{10}H_7NH_2$, Mol.-Gew. 143, 13. *Darstellung.* Durch Reduktion von α-Nitronaphtalin[12])

Eigenschaften. α-Naphtylamin bildet farblose flache Blättchen oder Nadeln, die sich an der Luft allmählich braun färben. Es hat einen unangenehmen, fäkalartigen Geruch. Schmelzp. 50°, Siedep. 300°. Leicht sublimierbar. 100 ccm kaltes Wasser lösen 0,167 g α-Naphtylamin[13]), leicht in Alkohol und Äther löslich. Die Lösungen reagieren alkalisch. Löst sich leicht mit blutroter Farbe in flüssigem SO_2[14]). Beim Erhitzen der Salze mit Wasser auf 200° entsteht α-Naphtol. Durch Oxydation (z. B. mit Eisenchlorid, Silbernitrat usw.) entsteht in einer Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin ein blauer Niederschlag von Oxynaphtamin (Naphtameïn) $C_{10}H_9NO$, der bald purpurfarbig wird. Chromsäure oxydiert das α-Naphtylamin zu Naphtochinon, Phthalsäure und einem braunen, unlöslichen Körper[15]).

Reaktion auf α-Naphtylamin: Salpetrigsäurehaltiger Alkohol erzeugt in einer Lösung von α-Naphtylamin in Alkohol oder Eisessig eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Rot bis Violett übergeht. [Bildung von salzsaurem Azoaminonaphtalin (Unterschied von β-Naphtol)] [16]).

Salze: Das salzsaure Salz kristallisiert in langen Nadeln oder glänzenden Schuppen. 100 ccm Wasser von 20° lösen 3,767 g, löslich in Alkohol und Äther. Das schwefelsaure Salz kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in weißen, silberglänzenden Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

Prüfung:[17]) Das techn. Produkt bildet je nach Reinheit weiße bis braunschwarze Kristallkuchen. Es soll annähernd den richtigen Schmelzp. haben und sich in warmer verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Hinterlassung öliger Schmieren ziemlich klar lösen. Etwaige Beimengungen von Naphtalin bleiben ungelöst.

Verwendung: Zur Darstellung von α-Naphtol, Naphtylaminsulfonsäuren und Azofarbstoffen.

Preise:

α-Naphtylamin techn.	100 kg	150,— Mk.
„ chem. rein	100 g	4,— Mk.
	1 kg	35,— Mk.

α-Naphtylamin-chlorhydrat techn.	100 kg 170,— Mk.	
α-Naphtylaminchlor-hydrat chem. rein	100 g 1,10 Mk.	
	1 kg 8,80 Mk.	

Bezugsquellen s. u.

Literatur:

G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig 1900, Bd. 1, S. 83.
Bes. Hinweise siehe weiter unten.

4. β-Naphtylamin. *Darstellung:*[18]) Durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniak unter Zusatz von Kondensationsmitteln wie Chlorzink oder Chlorkalzium oder durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammonsulfit und Ammoniak im Autoklaven auf etwa 150°.

Eigenschaften: β-Naphtylamin bildet weiße, glänzende, geruchlose Blättchen, die sich an der Luft nicht bräunen. Schmelzp. 112°, Siedep. 294°. Es sublimiert leicht. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz. Leicht löslich in flüssigem SO_2 mit Orangefarbe[14]). Mit Wasserdampf flüchtig. Mit Eisenchlorid, Chromsäure oder salpetrigsäurehaltigem Alkohol liefert es keine charakteristischen Reaktionen (Unterschied von α-Naphtylamin). Salze: Das salzsaure Salz kristallisiert in Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das Sulfat ist in Wasser schwerer löslich als die entsprechende α-Verbindung. Auch das Nitrat ist schwer löslich.

Prüfung.[19]) Das techn. Produkt bildet harte, geschmolzene Massen. Es darf nicht unangenehm riechen und muß den richtigen Schmelzp. haben. Es soll sich ziemlich vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Rückstände sind β-Naphtol und β-Dinaphtylamin, die als Verunreinigungen in Betracht kommen.

Verwendung. Zur Darstellung von β-Naphtylaminsulfonsäuren und Azofarbstoffen.

Preise:

β-Naphtylamin techn.	1 kg	4,— Mk.
β-Naphtylamin chem. rein	1 „	13,— „
	100 g	1,50 „
β-Naphtylamin-chlorhydrat	1 kg	2,50 „
β-Naphtylaminchlorhydrat chem. rein	1 „	13,— „
	100 g	1,50 „

Literatur:

Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig 1900, Bd. 1, S. 85.
Bes. Hinweise siehe weiter unten.

Bezugsquellen für Naphtole und Naphtylamine. A.-G. für Anilinfabrikation. Berlin. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.; Farbwerke vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen; Leopold Cassella & Co., GmbH. Frankfurt a. M.; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer, Grünau; Chem. Werke Strehla GmbH., Strehla a. Elbe (nur β-Naphtol); Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Werk Öhler, Offenbach a. Main; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Carl Jäger, Düsseldorf; Kalle & Co., Biebrich a. Rh.; E. Merck, Darmstadt; Wülfing, Dahl & Co., Barmen.

Statistik. Die Einfuhr von Naphtolen und Naphtylaminen betrug 1913

109 t im Werte von 130 000 Mk.,
die Ausfuhr 3106 „ „ „ „ 3038 000 „

Sulfonsäuren der Naphtole und Naphtylamine: Von den Naphtolen und Naphtylaminen leiten sich eine große Anzahl Mono- und Polysulfonsäuren ab, die für die Farbenindustrie zur Herstellung von Azofarbstoffen von hervorragender Bedeutung sind. Man verwendet dort Naphtolsulfonsäuren, Naphtylaminsulfonsäuren, Aminonaphtolsulfonsäuren und Dioxynaphtalinsulfonsäuren. Näheres über diese wichtigen Säuren findet sich u. a. im Lehrbuch der Farbenchemie von H. Th. Bucherer, Leipzig 1914, in G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers Bd. 1, S. 199 bis 236 und in den Tabellen von Ernst Täuber und Ragnar Norman, „Die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse besitzen" Berlin, 1896

Literatur.

Bes. Literaturhinweise für Naphtole und Naphtylamine.

1. DRP. 74 879 Höchster Farbwerke.
2. Ber. chem. Ges. **12**, 1613.
3. Lunge-Berl, Bd. 3, S. 978.
4. Léger, Bull. soc. chim. Paris. (3) **17**, 546; Weitere Reaktionen: Z. anal. Ch. **1885** (24), 601; **1891** (30), 488, 717; **1892**. (31) 330; **1893** (32), 235; **1895** (34), 228; **1896** (35), 604; **1897** (36), 518; Pharm. Zentrh. (34) 621; Apoth. Ztg. **1901**, 391; **1902**, 594; Mercks Reag. Verz. **1908**, S.297.
5. Lunge-Berl, Bd. 3, S. 979.
6. Derselbe, Bd. 3, S. 979; Bd. 4, S. 633.
7. Derselbe, Bd. 4, S. 634.
8. Ber. chem. Ges. **27**, 1101, 1907 (1894); Lunge-Berl, Bd. 4, S. 635.
9. Ber. chem. Ges. **23**, 2754 (1890); Lunge-Berl, Bd. 3, S. 448; Bd. 4, S. 636.
10. C. 1897 II, 228.
11. J. prakt. Chem. (2) **61**, 247.
12. Witt, Chem. Ind. 1887, 218. Z. angew. Ch. **1897**, 145.
13. Ber. chem. Ges. **3**, 675.
14. Ber. chem. Ges. **32**, 2864.
15. Ber. chem. Ges. **12**, 2306.

16. Lieb. Ann. **183**, 265.
17. Lunge-Berl, Bd. 4, S. 627.
18. DRP. 14612 (B. A. S. F.), Friedländer I, 411.
19. Lunge-Berl, Bd. 4, S. 627.

H. Schladebach.

Naphtylamin s. Naphtole u. Naphtylamine.
Naßpreß-Steine s. Brennstoffe 3.

Natrium: franz.: sodium; engl.: sodium. Chemisches Element, Metall. — Zeichen Na.

Atomgewicht 23,00[1]. Natrium ist in Dampfform einatomig, hat also auch das Molekulargewicht 23,00. In den Verbindungen ist Natrium meist einwertig.

Formarten: Bei Zimmertemperatur ist Natrium fest, leicht schneidbar. Das frisch durchschnittene Metall zeigt kristallinische Zeichnung, es kristallisiert in Würfeln[2]. Aus einer unter Leuchtgas hergestellten Schmelze erhalt man es in Oktaedern, die wahrscheinlich dem tetragonalen System angehören[3].

Kolloides Natrium kann durch Zerstäuben im elektrischen Funken unter organischen Flussigkeiten, wie Äthyläther, Pentan, Ligroin hergestellt werden. Es hat purpurviolette Farbe, bei größeren Teilchen blaue Farbe[4].

Konsistenzzustände: Das Metall ist bei —20° hart, bei 0° dehnbar, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, bei 50° weich.

Schmelzpunkt 97,5°[5].

Erstarrungspunkt 97,63°[6].

Der Schmp. ist abhangig vom Druck. Er liegt bei einem Druck von 378 kg/qcm bei 101,51°; bei 1542 kg/qcm = 110,41°; bei 2840 kg/qcm = 120,31°[7].

Siedepunkt 877,5° bei 760 mm Druck[8], Sdp. im Vakuum 418°[9], wobei der Dampfdruck 1,94 mm beträgt[10]. Ebulloskopische Konstante für eine Lösung von Na in Quecksilber s. [11].

Dichte bei 20° 0,9712[12]. Bei 0° 0,9725[13]. Das Metall schwimmt also auf dem Wasser. Dichte bei —188° 1,0066[14], beim Schmp. fest: 0,9519, flüssig 0,9287[15]. Beim Sdp. 0,7414[16].

Das Volumen von 1 g Na bei 0° = 1,0283 ccm, von 1 g geschmolzenem Natrium 1,0768 ccm[17]. Volumänderung beim Schmelzen + 2,5 %[15]. Die Räumigkeit bei 110° 1,0794 ccm/g. Sie ändert sich beim flüssigen Metall prop. zur Temp.[18]. Weitere Lit. [19].

Dampfdichte ist schwer bestimmbar, da die Gefäße angegriffen werden. Die gefundenen Werte schwanken zwischen 15,1 und 26,4 bezogen auf Wasserstoff = 1[20]. Der Dampf ist also einatomig.

Atomvolumen = 31[21].

Wärmeausdehnung: Linearer Ausdehnungskoeffizient (Längenzunahme der Längeneinheit für 1° Temperaturzunahme) zwischen — 190 und + 17° 0,0000622[22]. Zwischen 0 und + 50° 0,000072; Kubischer Ausdehnungskoeffizient in diesem Temp.-Gebiet 0,000216[23]. Zwischen 0 und 95° verläuft die Ausdehnung prop. zur Temp., zwischen 95° und 97° findet eine stärkere Ausdehnung und beim Schmelzen eine Volumzunahme von 2,5% statt. Das flüssige Metall dehnt sich wieder proportional zur Temp. aus. Kubischer Ausdehnungskoeff. desselben 0,0002781 [23] zwischen 100 und 180° 0,000275[24]. Weitere Lit. [25].

Wärmeleitung: Metallisches Na leitet die Warme etwa dreimal schlechter als Silber. Die Wärmeleitfähigkeit bezogen auf Silber = 1 ist 0,365[26].

Dampfspannung des flüssigen Metalls ist noch unsicher. Bei 380° etwa 1,2 mm, bei 480° etwa 6,1 mm, bei 540° 18,5 mm, bei 570° 80,0 mm[27]. Formel für die Dampfspannung: $\log^{10} p = -6200/T - 1{,}35 \log T + 12{,}4$[28], T = absol. Temp.

Spezifische Wärme von — 191° bis — 83° 0,2433; von — 77° bis 0° 0,276[29]. Bei 0° 0,29305[30]. Von 0 bis 20° 0,2970. Von 100 bis 157° (flüssig) 0,333 cal/g Grad[31]. Spez. Wärme beim Schmp. fest 0,3266, flüssig 0,334. Formel für die spez. Wärme 0,2811 + 0,000233 t (fest)[32]. Spez. Wärme des Dampfes[33].

Atomwärme bei 0° 6,47[32]. Bei 64,6° absol. 4,5, bei 94,8° absol. 5,3, bei 156,8° absol. 6,0 und bei 293,5° absol. 6,8[34].

Schmelzwärme: Die Bestimmungen sind sehr unsicher. Etwa 18 cal/g. Für das Grammatom etwa 414 cal[35].

Lösungswärme in Wasser bei konstantem Druck 44,1 kcal.[36].

Brennbarkeit: entzündet sich an der Luft erst in der Nähe des Sdp. Gibt beim Schlagen Funken[37].

Bildsamkeit (Plastizität) s.[38] Fließdruck 0,28—0,38 kg/qmm[39].

Härte: Bei gewöhnlicher Temp. wachsweich. Weicher als K, Li, Pb. Härte nach dem System von Rydberg 0,4[40].

Zusammendrückbarkeit nimmt linear mit der Temp. zu[41]. Mittlere Volumänderung auf je 0,987 atm. $15{,}4 . 10^{-6}$ [42].

Oberflächenspannung des geschm. Metalls unter Kohlensäure bei 90° 293,6 dyn/cm[43], des Amalgams gegen seinen Dampf je nach der Zusammensetzung 386,4—435,5 dyn/cm[44].

Absorption: enthält oft Wasserstoff absorbiert, von dem es nur durch langes Erhitzen im Vakuum befreit werden kann[45].

Diffusion: Diffundiert in Quecksilber. Diffusionsgeschw. bei 9,6° 0,64 cm²/Tag[46].

Optische Eigenschaften: In dünnen Schichten braungelb durchscheinend[47]). Brechungskoeffizient des geschmolzenen Metalls für 589 $\mu\mu$ 0,0045[48]). Über die Dispersion des Dampfes[49]). Der Dampf zeigt anomale Dispersion[50]). Reflexionsvermögen der blanken geschmolzenen Metalloberfläche bei 589 $\mu\mu$ 99,8%[48]). Absorption[51]).

Farbe: Wenn vor Oxydation geschützt silberweiß, stark glänzend[47]). Der Dampf ist in dünnen Schichten farblos, in dicken Schichten purpurfarben[52]), im glühenden Zustand gelb[47]). Farbe des kolloiden Natriums purpurviolett bis blau[53]); Farbe der Salze, wenn die Säure nicht gefärbt ist, farblos.

Lichtausstrahlung: Natriumsalze färben die Flamme stark gelb, schon in den kleinsten Mengen[54]). Diese Eigenschaft wird benutzt zur Herstellung von monochromatischem Licht. Der Natriumdampf fluoresziert grünlich bis blau[55]). Die Fluoreszenz beginnt im Vakuum bei 290° [56]). Frische Schnittflächen leuchten grünlich, ebenso leuchtet Natrium bei der langsamen Oxydation und bei der Zersetzung in Wasser.

Spektralanalyse: Das Emissionsspektrum des Natrium ist außerordentlich charakteristisch. Es zeigt vor allem eine, mit der Frauenhoferschen Linie D zusammenfallende, glänzende gelbe Linie, welche bei stärkerer Dispersion in zwei Linien, D_2 bei 589,019 und D_1 589,616 $\mu\mu$ zerfällt. Diese leicht herzustellende Linie wird als homogene Lichtquelle für viele optische Zwecke benutzt. (Messung von Brechungsexponenten, Bestimmung der Rotationspolarisation u. a. m.) Mit Hilfe dieser Linie kann 1/5000000 mg Natrium nachgewiesen werden. Über den kontinuierlichen Grund des Spektrums s. [57]).

Anzahl der Linien im Bogenspektrum 25, im Funkenspektrum 13[58]). Photographien des Spektrums[59]). Linien des Flammenspektrums[60]), des Bogenspektrums[61]), des Funkenspektrums[62]). Ultraviolettes Spektrum[63]), Ultrarotes Spektrum[64]). Das Absorptionsspektrum des Dampfes zeigt Banden im Blau, Rot und Gelb[65]). Ultrarotes Absorptionsspektrum[66]). Fluoreszenzspektrum des Natriumdampfes[67]).

Elektrisches Leitvermögen: Bei 18° $21{,}3 . 10^4$ reziproke Ω für den cm Würfel[68]). Bei — 178° $125 . 10^4$, bei 0° $22{,}3 . 10^4$, bei 50° $18{,}8 . 10^4$ [69]). Flüssig bei 120° $11{,}42 . 10^4$ rezipr. Ω für den cm Würfel[70]). Temperaturkoeffizient des Leitverm. beim flüssigen Metall zwischen 98 und 200° $3{,}85 . 10^8$ [71]). Leitfähigkeit des Dampfes[72]).

Elektrischer Widerstand: Spez. Widerst. bei 18° $48 . 10^{-7}$ Ω für den cm Würfel. Temperaturkoeffizient des Widerstandes zwischen 0 und 97,3° (fest) 0,004386, zwischen 98,5 und 120° (flssg.) 0,003328[70]), [73]).

Thermoelektrizität: Die EMK eines Thermoelements aus Na und Pt, eine Lötstelle auf 100°, die andere auf 0°, beträgt 0,21 mV. Der Strom fließt in der auf 0° gehaltenen Stelle zum Natrium [74]). Thermokraft gegen Konstantan[75]). Thermokraft gegen Pb = — 4,16—0,0144 t Mikrovolt pro Grad[76]).

Lichtelektrische Eigenschaften: Metallisches Natrium zeigt normalen und selektiven Photoeffekt. Die rote Grenze des Photoeffekts liegt bei 583 $\mu\mu$[77]). Abhängigkeit des Photoeffekts von der Frequenz[78]). Das Maximum des selektiven Photoeffekts liegt bei 340 $\mu\mu$[79]). Ein Einfluß des Schmelzens auf den Photoeffekt ist nicht bemerkbar[80]). Natriumzellen finden als Photometer Verwendung, namentlich zur Messung der Phosphoreszenzhelligkeit[81]). Über den Photoeffekt siehe auch[82]).

Magnetische Eigenschaften: Das Metall ist schwach paramagnetisch. Die Suszeptibilität ist zwischen — 170° und + 97° unveränderlich[83]), bezogen auf die Masseneinheit ist sie, das Vakuum gleich 0 gesetzt, $0{,}54 . 10^{-6}$ [89]). Atomistischer Magnetisierungskoeffizient in einfachen Verbindungen $\chi . 10^{-6}$ —9,2[85]).

Elektrolytische Eigenschaften: Bildungswärme des Ions 57300 cal auf das Gramm-Äquivalent[86]), Ionenbeweglichkeit bei 18° 43,5[87]), Temperaturkoeffizient derselben 0,0244[88]), Abhängigkeit von der Konzentration[89]), Durchmesser des Ions $3{,}48 . 10^{-8}$ cm[90]).

Galvanische Eigenschaften: Stark elektropositiv. EMK gegen Kohle je nach Elektrolyt 3,0—4,5 Volt[91]), in gesättigtem Chlorammonium 3,2 V.[92]), Potential gegen normale Lösung des Na-Ions in normaler Konzentration bei 25° 2,998 V.[93]).

Radioaktive Eigenschaften: Im Gegensatz zum Kalium inaktiv[94]).

Verhalten gegen Röntgenstrahlen: Röntgenspektrum[95]).

Kathodenstrahlen: Erhitztes Natrium gibt negative Elektronen ab[96]), in Form kleiner Metalltröpfchen gibt es auch im hohen Vakuum Kathodenstrahlen ab[97]).

Haltbarkeit: Oxydiert sich an der Luft rasch, aber nicht so schnell wie Kalium. In völlig trockener Luft findet keine Oxydation statt. Muß in luftleeren, zugeschmolzenen Gefäßen oder unter Steinöl aufbewahrt werden.

Bearbeitbarkeit: Läßt sich mit dem Messer schneiden. V. Engelhardt.

Chemische Eigenschaften: Met. Natrium oxydiert sich an der Luft oberflächlich. In feuchter Luft oxydieren sich frische Schnitt-

flächen sogleich zu Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat. An der Luft erhitzt, entzündet sich met. Natrium erst bei beginnender Rotglut und verbrennt dann mit gelber Flamme. Mit Wasser findet unter lebhafter Reaktion Bildung von Natriumhydroxyd und Wasserstoff statt. Hierbei entzündet sich der Wasserstoff nur über einer Temperatur von 60° C. Reines Natrium wird weder von Brom noch von Chlorwasserstoff angegriffen, wenn diese trocken sind.

Natrium bewahrt man in sauerstofffreien Flüssigkeiten, wie Petroleum, dem man 1% Amylalkohol zusetzt, oder in Vaseline auf. Für den Transport genügen luftdicht verlötete Blechbüchsen, die man an den Lötstellen mit einem heißen Lötkolben öffnet.

Ed. Schenk.

Verwendbarkeit: 1. Zur Darstellung gewisser Verbindungen, wie chemisch reinen Ätznatrons, Natriumsuperoxyd (als Ersatz für Barium- oder Wasserstoffsuperoxyd), Kalium-Natriumzyanid (zur Extraktion des Goldes).

2. Als kräftiges Reduktionsmittel, namentlich zur Reduktion organischer Verbindungen, besonders in der Teerfarbenfabrikation, zur Reduktion seltener und schwer reduzierbarer Elemente. Früher wurde Natrium auch bei der Aliuminumdarstellung verwendet, doch ist es hierbei jetzt völlig durch das Heroultverfahren verdrängt worden[98].

3. Als Trockenmittel. Fein verteiltes Natrium mit NaCl gemischt dient zum Trocknen von Gasen, wenn die Anwesenheit von geringen Mengen Wasserstoff nichts schadet[99]), besonders zum Trocknen von Ammoniak[100]).

4. Geißlerröhren, die als Wellenindikatoren dienen, können durch Natrium empfindlich gemacht werden[101]). Ebenso wird das Metall zur Herstellung von Photozellen verwandt, namentlich in seinen Legierungen. Diese Zellen können als lichtelektrische Photometer für geringe Lichtstärken usw. angewendet werden.

5. Zur Herstellung von monochromatischem Licht werden Natriumsalze in die Bunsenflamme gebracht. Ein besonders helles Licht erhält man, wenn man auf das Drahtnetz eines Merkurbrenners ein Stückchen Auerstrumpf legt und auf dieses etwas Kochsalz bringt[102]).

V. Engelhardt.

Preise: Natriummetall 1 kg M. 3,50.

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; E. de Haen, chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Elektrochemische Fabrik „Natrium", GmbH., Frankfurt a. M.; Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. M.

Literatur:

Becker, Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle, W. Knapp, Halle 1903.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

1. Internationale Atomgewichte für 1916 (1918 kein neuer Beschluß) Ber. chem. Ges. **51**, 8 (1918).
2. Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. 7. Aufl., 2_1, 276 (1906).
3. Lang, J. Chem. Soc. (Quart. J.) **13**, 122 (1861).
4. Svedberg, Ber. chem. Ges. **38**, 3618 (1905); **39**, 1705 (1906); Nova acta regl. soc. scient. upsal. (4) **2** Nr. 1 (1907); Zentrbl. **1908 I**, 88.
5. Mathewson, Z. anorg. Ch. **46**, 94 (1905). Kurnakow u. Kusnetzow, ebd. **52**, 173 (1907). Rengade, Bull. Soc. Chim. (4) **15**, 130 (1914); Zentrbl. **1914 I**, 1156.
6. Regnault, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1856.
7. Tammann, Ann. Phys. (3) **68**, 636 (1899).
8. Ruff u. Johannsen, Ber. chem. Ges. 38, 3601 (1905).
9. Hansen, Ber. chem. Ges. **42**, 210 (1909).
10. v. Rechenberg, J. prakt. Chem. (2) **79**, 475 (1909); Zentrbl. **1909 II**, 406.
11. Beckmann u. Liesche, Z. anorg. Ch. **89**, 171 (1914).
12. Richards u. Brink, J. Am. Chem. Soc. **29**, 117 (1907); Zentrbl. **1907 I**, 1016.
13. Hackspill, Compt. rend. **152**, 259 (1911); Zentrbl. **1911 I**, 866.
14. Dewar, Chem. News **85**, 277 (1902).
15. Vincentini u. Omodei, Atti della R. di Torino, 23, 8, (1887).
16. Ramsay, Ber. chem. Ges. **13**, 2145 (1880).
17. Hagen, Ann. Phys. (2) **19**, 436 (1883).
18. Vanstone, Chem. News. **103**, 181, 198, 207 (1911); Zentrbl. **1911 I**, 1798.
19. Schröder, Pogg. Ann. **106**, 226 (1859). Baumhauer, Ber. chem. Ges. **6**, 655 (1873). De Lucchi, Atti d. R. Inst. Ven. (5) **5**, 20 (1880), Beibl. **4**, 606 (1880).
20. Dewar u. Scott, Proc. Roy. Soc. **29**, 490 (1879). Scott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **14**, 410 (1886/87), Beibl. **12**, 411 (1888). Ramsay, J. Chem. Soc. **55**, 521 (1889). Meyer, Ber. chem. Ges. **13**, 391 (1880).
21. Traube, Z. anorg. Ch. **3**, 11 (1893). Ramsay, Ber. chem. Ges. **13**, 2145 (1880).
22. Dewar, Proc. Roy. Soc. **70**, 237 (1902), Nature **66**, 88 (1902).
23. Hagen, Wied. Ann. **19**, 436 (1883), Ber. chem. Ges. **16**, 1668 (1883).
24. Hackspill, Compt. rend. **152**, 259 (1911); Zentrbl. **1911 I**, 866.
25. Vincentini u. Omodei, Atti della R. Acc. di Torino **23**, 8 (1887), Beibl. **12**, 176.

De Lucchi, Atti d. R. Inst. Ven. (5) **5,** 20 (1880), Beibl. **4,** 606 (1880).
26. Calvert u. Johnson, Compt. rend. **47,** 1096 (1858).
27. Gebhardt, Verh. d. Phys. Ges. **3,** 184 (1905).
28. Keyes, J. Am. Chem. Soc. **34,** 779 (1912), Zentrbl. **1912 II,** 1000.
29. Koref, Ann. Phys. (4) **36,** 49 (1911).
30. Kleiner u. Thum, Arch. sc. phys. (4) **22,** 275 (1906).
31. Bernini, Physik. Z. **7,** 168 (1906).
32. Rengade, Compt. rend. **156** 1897 (1913), Bull. Soc. Chim. (4) **15,** 130 (1914), Zentrbl. **1914 I,** 1156.
33. Robitzsch, Ann. Phys. (4) **38,** 1027 (1912), Zentrbl. **1912 II,** 1262.
34. Eastman u. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. **40,** 489 (1918), Zentrbl. **1918 II,** 340. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89,** 158 (1913), Zentrbl. **1913 II,** 1360. Griffiths, ebd. **89,** 561 (1914), Zentrbl. **1914 I,** 1634; ebd. **90,** 557 (1914), Zentrbl. **1914 II,** 860.
35. Bernini, Physik. Z. **7,** 168 (1906). Joannis, Ann. chim. phys. (6) **12,** 358 (1887).
36. Rengade, Compt. rend. **146,** 129 (1908), Bull. Soc. Chim. (4) **3,** 188 (1908), Zentrbl. **1908 I,** 1145.
37. Ohmann, Ber. chem. Ges. **39,** 866 (1906), Ztrbl. **1906 I,** 1321.
38. Slatowraski u. Tammann, Z. physik. Ch. **53,** 341 (1905).
39. Kurnackowu. Shemtschushny, Russ. Phys. Ges. **45,** 1004 (1913), **1913 II,** 1725.
40. Rydberg, Z. physik. Ch. **33,** 353 (1900).
41. Protz, Ann. Phys. (4) **31,** 127 (1909).
42. Richards, Z. El. Chem. **13,** 519 (1907).
43. Berechnet nach den Formeln von Lohnstein, Ann. Phys. **20,** 606 (1906) u. den Messungen von Quincke, Pogg. Ann. **135,** 642 (1868), s. a. Hagen, Wied. Ann. **19,** 436 (1883), Ber. chem. Ges. **16,** 1668 (1883).
44. Schmidt, Diss. Freibg. 1911.
45. Salet, Ber. chem. Ges. **9,** 354 (1876). Lockyer, Chem. News **40,** 101 (1879), Compt. rend. **89,** 514 (1879).
46. M. v. Wogau, Ann. Phys. (4) **23,** 345 (1907).
47. Dudley, Amer. chem. Journ. **14,** 185 (1892).
48. Drude, Wied. Ann. **64,** 159 (1898).
49. Bevan, Proc. Roy. Soc. **85,** 58 (1911).
50. Roshdestwenski, Russ. Phys. chem. Ges. **42,** 87 (1910), Zentrbl. **1910 I,** 2008.
51. Wood, Physik. Z. **10,** 913 (1909).
52. Roscoe u. Schuster, Proc. Roy. Soc. **22,** 362 (1874).
53. Svedberg, Ber. chem. Ges. **39,** 1705 (1906), Zentrbl. **1906 II,** 83.
54. Cartmell, Phil. Mag. (4) **16,** 338 (1858). Merz, J. prakt. Chem. **80,** 496 (1860). Bunsen, Lieb. Ann. **111,** 256 (1859) Vogel, Dingl. Journ. **164,** 452 (1862). d'Henry, Compt. rend. **76,** 222 (1873), Lieb. Ann. **169,** 272 (1873).
55. Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. **57,** 447 (1896).
56. Dunoyer, Compt. rend. **153,** 333 (1911), Zentrbl. **1911 II,** 1204.
57. Theissen, Z. f. wiss. Photogr. **14,** 125 (1914), Zentrbl. **1915 I,** 2.
58. Exner u. Haschek, Die Spektren d. Elemente bei normalem Druck, 1. Bd. Wien 1911 S. 35.
59. Hagenbach u. Konen, Atlas d. Emissionsspektren d. meisten Elemente, Jena 1905, Tafel Nr. 1 u. 2.
60. Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse, Wien 1904 S. 109.
61. Schillinger, Stzber. Akad. Wien **118** IIa 605 (1909). Eder u. Valenta, Stzber. Akad. Wien **119** IIa 519 (1910). Exner u. Haschek, l. c. S. 50, desgl. 2. Bd. S. 141. Dieselben, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse, Wien 1904 S. 109.
62. Eder u. Valenta, Denkschr. Akad. Wien **61** (1894). Schillinger, Stzber. Akad. Wien **118** IIa 605 (1909). Exner u. Haschek l. c. 1. Bd. S. 62, 3. Bd. S. 132. Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse, Wien 1904 S. 109.
63. Exner u. Haschek, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren d. Elemente, Lpzg. u. Wien 1902 1. Bd. S. 24, 2. Bd. S. 108., Desgl. auf Grund der ultravioletten Bogenspektren d. Elemente, Lpzg. u. Wien 1904 1. Bd. S. 31, 2. Bd. S. 90.
64. Lehmann, Ann. Phys. (4) **5** 633 (1901). Paschen, Ann. Phys. (4) **27** 537 (1908); **33** 717 (1910). Eder, Stzber. Akad. Wien. **123** IIa 2289 (1914).
65. Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **27,** 132 (1878). Wiedemann u. Schmidt, Verh. Berl. Phys. Ges. **16,** 37 (1897). Wood, Proc. Roy. Soc. **69,** 157 (1901). Wood u. Moore, Astrophys. J. **18,** 94 (1903).
66. Wood, Phil. Mag. (6) **18,** 530 (1909), Zentrbl. **1909 II,** 1966.
67. Wood, Phys. Z. **7,** 105 (1906).
Ausführl. Lit.-Angaben über das Na-Spektrum s. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, 6. Bd., Lpzg. 1912, S. 1—31.
68. Hackspill, Compt. rend. **151,** 305 (1910), Zentrbl. **1910 II,** 864.
69. Guntz u. Broniewski, Compt. rend. **147,** 1474 (1908); **148,** 204 (1909), Zentrbl. **1909 I,** 427; **1909 II,** 2125.
70. Bernini, Cim. (5) **8,** 262 (1904), Physik. Z. **5,** 241 (1904). Zentrbl. **1904 I,** 1473.
71. Müller, Metallurgie **7,** 730 (1910), Zentrbl. **1911 I,** 614.
72. Fürchtbauer, Physik. Z. **10,** 374 (1909).
73. Lohr, Stzber. Akad. Wien **113** IIa, 911 (1904).
74. Bakker, Sill. Journ. (4) **24,** 159 (1907).
75. Siebel, Ann. Phys. (4) **45,** 839 (1914).
76. Broniewski u. Hackspill, Compt. rend. **153,** 814 (1911), Zentrbl. **1912 I,** 70.
77. Richardson u. Compton, Phil. Mag. (6) **24,** 575 (1912), Zentrbl. **1913 I,** 137.
78. Compton u. Richardson, Phil. Mag. (6) **26,** 549 (1913), Zentrbl. **1913 II,** 1644.
79. Pohl u. Pringsheim, Verh. d. Phys. Ges. **12,** 349 (1910); **13,** 474 (1911). Die-

selben, Die lichtelektr. Erscheinungen, Braunschweig. 1914 S. 27.
80. Dember, Ann. Phys. (4) **23,** 957 (1907).
81. Richtmeyer, Phys. Rev. **30,** 385 (1910). Pohl u. Pringsheim, Verh. d. Phys. Ges. **15,** 173 (1913).
82. Marx, Handb. d. Radiologie, 3. Bd. Hallwachs, die Lichtelektrizität 1916.
83. Owen, Ann. Phys. (4) **37,** 657 (1912).
84. Bernini, Physik. Z. **6** 109 (1905), s. a. Honda, Ann. Phys. (4) **32,** 1027 (1910).
85. Pascal, Compt. rend. **158,** 1895 (1914), Zentrbl. **1914 II,** 452.
86. Ostwald, Grundriß d. allg. Chem., 5. Aufl. S. 306 (1915).
87. Kohlrausch, Z. El. Chem. **13,** 333 (1907).
88. Kohlrausch, Wied. Ann. **50,** 385 (1893): **66,** 785 (1898).
89. Jahn, Z. phys. Chem. **59,** 31 (1907).
90. Lorenz, Z. phys. Chem. **73,** 252 (1910).
91. Corminas, Zentrbl. f. Elektrotechn. **7,** 491 (1885), Beibl. **10,** 187 (1886).
92. Broniewski u. Hackspil, Compt. rend. **153,** 814 (1911), Zentrbl. **1912 I,** 70.
93. Lewis u. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **32,** 1459 (1910), Zentrbl. **1911 I,** 528.
94. Elster u. Geitel, Physik. Z. **11** 275 (1910). Henriot, Le Radium **7,** 40 (1910).
95. Siegbahn u. Stenström, Physik. Z. **17,** 318 (1916).
96. Fredenhagen, Physik. Z. **12,** 398 (1911).
97. Dunoyer, Compt. rend. **150,** 970 (1910), Zentrbl. **1910 I,** 2056.
98. Borchers, Elektrometallurgie, Lpzg. 1903 S. 69.
99. Matignon, Bull. Soc. chim. (4) **3,** 353 (1908), Zentrbl. **1908 I,** 1739.
100. Matignon, Ann. chim. phys. (8) **8,** 402 (1906), Zentrbl. **1906 II,** 1167.
101. Dorn, Ann. Phys. (4) **20,** 127 (1906), Zentrbl. **1906 II,** 84.
102. Wood, Phil. Mag. (6) **27,** 530 (1914), Zentrbl. **1914 I,** 1732.

V. Engelhardt.

Natriumalaun s. Natriumaluminiumsulfat.

Natriumaluminat, Tonerdenatron; lat.: natrium aluminatum; franz.: aluminate de soude; engl.: aluminate of soda.

Chemische Zusammensetzung: Na_3AlO_3. Mol.-Gew. 144,25; Na_2O: 64,58%, Al_2O_3: 35,42%.

Die wäßrige Lösung von Tonerdenatron enthält Tonerde und Natron im Verhältnis 1:3. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt Natriumaluminat als festes weißes Pulver, das in kaltem und heißem Wasser leicht löslich ist. Aus dieser Lösung fällen Säuren, auch Borsäure und Bikarbonat, Tonerdehydrat aus, das im Überschusse von Säuren löslich ist. Aus der Lösung wird durch Kalkwasser unlösliches Kalziumaluminat gefällt, wobei Natriumhydroxyd frei wird. Durch Zusatz von Alkohol wird aus der wäßrigen Lösung Tonerdehydrat gefällt.

Verwendung: Tonerdenatron dient als Beize und zur Reinigung von Wasser.

Preise: Tonerdenatron,

roh, techn.	% kg M. 36,00
flüssig (25° Bé)	% kg M. 33,00
techn. gereinigt	% kg M. 50,00

Bezugsquellen: Chem. Fabrik Goldschmieden H. Bergius u. Co., Goldschmieden bei Deutsch-Lissa; Gebrüder Giulini, GmbH. Ludwigshafen a. Rh.; Reimbold und Strick GmbH., Köln a. Rh.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Königswarter und Ebell, Linden bei Hannover.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, 2, 2.

Ed. Schenk.

Natriumaluminiumfluorid, künstlicher Eisstein, künstlicher Kryolith; franz.: fluorure d'aluminium et de sodium, cryolithe artificiel; engl.: fluoride of aluminium and sodium.

Chemische Zusammensetzung: Na_3AlF_6. Mol.-Gew. 210,65. Na: 32,82%, Al: 13,06%, F: 54,12%. Weißes Pulver, das unterhalb Glühtemperatur schmilzt und beim Abkühlen zu einem trüben Glase erstarrt. Beim längeren Schmelzen entweicht etwas Fluorwasserstoff und Natriumfluorid, wobei die Masse unter Abscheidung von Tonerde trübe und unschmelzbar wird. Der geschmolzene Eisstein leitet, besonders wenn er mit Kochsalz versetzt wird, den elektrischen Strom sehr gut, wobei sich met. Aluminium abscheidet. Ebenso scheidet met. Magnesium aus geschmolzenem künstl. oder natürl. Kryolith met. Aluminium aus.

Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure findet unter Entwicklung von Fluorwasserstoff Bildung von Natriumsulfat und Aluminiumsulfat statt. Beim Kochen mit starker Alkalilauge entstehen Natriumfluorid und Natrium- bzw. Kaliumaluminat. Leitet man in diese Lösung Kohlensäure ein, so fällt wieder Natriumaluminiumfluorid aus. Beim Kochen mit Kalkmilch findet Zersetzung zu Kalziumfluorid und Natriumaluminat statt, wobei auch etwas unlösliches Kalziumaluminat gebildet wird. Kochende Wasserglaslösung zersetzt den Eisstein in unlösliches Aluminiumsilikat und Natriumfluorid.

Verwendung: Natriumaluminiumfluorid dient zur Herstellung von Flußsäure mit konz. Schwefelsäure in Blei-, Platin- oder eisernen Gefäßen mit Bleihaube, von Kalziumfluorid durch Glühen von Kryolith mit kohlensaurem Kalk oder durch Kochen von

Kryolith mit Kalk, von Kalialaun durch Eintragen des nach Glühen pulverisierten Kryoliths in heiße 50° Bé starke Schwefelsäure, Auslaugen der Masse und Versetzen der Aluminiumsulfatlösung und Kaliumsulfat. Kryolith dient ferner zur Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse in tongefütterten Gefäßen, wobei der zwischen den Elektroden sich bildende Lichtbogen die gepulverte Masse schmilzt, woraus das Aluminiummetall abgeschieden wird. Die positive Elektrode ist fast immer ein Bündel von Kohlenstäben, die negative Elektrode bildet das geschmolzene Aluminiummetall, das sich in einem Kohletiegel oder in einer mit Kohle gefütterten Eisenschale befindet. Kryolith dient auch zur Herstellung von halbdurchsichtigen und undurchsichtigen Gläsern.

Deutschlands Außenhandel in Kryolith, künstlichem Eisstein: S. unter Aluminiumsulfat.

Preise: Natrium-Aluminiumfluorid, künstlicher Kryolith % kg M. 70,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Hertigswalde Dr. Müller und Dr. Jochheim, Sebnitz (Sachsen); Anhaltisch-Oberschlesische Fluorwerke GmbH., Fluor (Siptenfelde,) Ostharz; Humann und Teisler, Dohna (Sachsen); Lehmann und Voß, Hamburg; Montana, GmbH., Strehla in Sachsen; Reimbold und Strick, GmbH., Köln a. Rh.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie, 3. Ed. Schenk.

Natriumaluminiumsulfat, Natriumalaun; lat.: alumen natricum; franz.: alun de soude; engl.: alum of soda.

Chem. Zusammensetzung: $Na_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$. Mol.-Gew. 917,0. Na_2O = 6,76%, Al_2O_3: 11,24% SO_3: 34,89%, H_2O: 47,11%. Leicht zerreibliche, reguläre Oktaeder vom spez. Gew. 1,691, die an trockner Luft verwittern. Bei 40—50° werden die Kristalle unter Kristallwasserverlust undurchsichtig, ohne dabei in Pulver zu zerfallen. Bei 50° verlieren sie nach einiger Zeit bis zur Hälfte ihr Kristallwasser; bei Rotglut entweicht schließlich alles Kristallwasser. Der Rückstand besteht aus wasserfreiem Natrium-Aluminiumsulfat, Alumen natricum ustum, das sich in Wasser vollständig löst. Aus der gesättigten Lösung scheidet sich beim Kristallisieren neben Alaun auch Glaubersalz, $Na_2SO_4.10H_2O$, aus.

Natriumaluminiumsulfat ist in absolutem Alkohol unlöslich.

Konzentriert man eine genau neutralisierte Lösung von Natriumsulfat und Aluminiumsulfat auf 40—43° Bé und läßt die Lösung abkühlen, so entsteht zunächst eine amorphe Masse, die erst nach einigen Tagen kristallinisch wird. Ein Zusatz von etwas basischem Aluminiumsulfat befördert die Bildung der kristallinischen Form. Die so erhaltenen Kristalle verwittern nicht.

Verwendung: Natriumaluminiumsulfat wird verwendet in der Färberei, in der Mineralgerberei zum Gerben von Leder. Dabei dient eine 3—6%ige Alaunlösung mit 1—2% Salzgehalt. Zum Wasserdichtmachen von Segeln, Plachen, Planen, Wagendecken.

Als Feuerlöschpulver kann eine Mischung von Alaun mit Salmiak, Borax, kalzinierter Soda, Wasserglas oder Natriumsulfit verwendet werden. — Zum Härten von Gips tränkt man z. B. den gebrannten Gips mit Alaunlösung, trocknet, brennt nochmals und macht ihn dann anstatt mit Wasser mit Alaunlösung an (Parianzement).

An Stelle des Natronalauns verwendet man meist den billigeren und besser kristallisierenden Kaliumalaun.

Preise: Natriumalaun,

techn. Pulver-	% kg M.	41,00
raffin. krist.	% „ „	80,00
chem. rein, krist.	1 „ „	1,90
„ „ „	% „ „	130,00.

Bezugsquellen: E. de Haen, chemische Fabrik „List" in Seelze bei Hannover; Fr. Müller, chem. Fabrik, Staßfurt-Leopoldshall.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie, 3. Ed. Schenk

Natriumantimonfluorid s. Antimonsalz.

Natriumantimonyltartrat s. Kalium.

Natriumazetat, essigsaures Natrium, kristallisierte Blättererde; lat.: natrium aceticum, terra foliata Tartari crystallisabilis; franz.: acétate de soude; engl.: acetate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $NaC_2H_3O_2$. Mol.-Gew. 82,2. Na_2O: 37,96% $(CH_3CO)_2O$: 62,04%; für $NaC_2H_3O_2.3H_2O$: Mol.-Gew. 136,2. Na_2O: 22,91%, $(CH_3CO)_2O$: 37,44%, H_2O: 39,65%. Durchsichtige rhombische Säulen von stark salzigem, bitteren Geschmack, die besonders in warmer Luft leicht verwittern. Spez. Gew. des wasserfreien Salzes: 1,529—1,528, des wasserhaltigen 1,450—1,456. Die Kristalle werden bei 59° C halbflüssig und schmelzen bei 77—78° C. Das geschmolzene Salz kann sehr stark unterkühlt werden. Sp. der Schmelze: 120° C.

Wasserfreies Natriumazetat ist weiß, schmelzbar. Die Schmelze erstarrt bei

319°. In Wasser unter Abkühlung leicht löslich. Lösungswärme in 400 Mol. Wasser: — 4,81 kcal. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 35 g, bei 100° 150 g wasserfreies Salz.

Dichte von Natriumazetat-Lösungen in Wasser (Franz):

Spez. Gew.	% $C_2H_3O_2Na$	Spez. Gew.	% $C_2H_3O_2Na$
1,0292	5	1,1074	20
1,0538	10	1,1374	25
1,0802	15	1,1706	30

Sp. der wäßrigen Lösung von Natriumazetat.

g $C_2H_3O_2Na$ in 100g H_2O	Siedepunkt	g $C_2H_3O_2Na$ in 100g H_2O	Siedepunkt
0	100°	99,5	115°
23,5	103°	126	118°
42,5	106°	151,91	120,5°
60,0	109°	194,0	124°
78,5	112°	207	125°

1 g Natriumazetat löst sich bei 15,5° C in 3 ccm Alkohol von D = 0,941. 100 T. Alkohol mit verschiedenem spez. Gew. lösen bei 18° C folgende Mengen Natriumazetat:

Spez. Gew.	g $C_2H_3O_2Na$	Spez. Gew.	g $C_2H_3O_2Na$
0,9851	35,9	0,8322	2,1
0,9528	23,5	Absol.	
0,9088	14,6	Alkoh.	0

Wasserfreies Natriumazetat beginnt bei 315° C sich unter Verkohlung zu zersetzen; es zerfällt bei der trocknen Destillation in Soda und Azeton, beim raschen Erhitzen entstehen nebenbei noch empyreumatische Öle. Beim Zusammenschmelzen mit viel Natriumhydroxyd entstehen Soda und Methan. Bei der Destillation mit Chlorkalk entsteht viel Chloroform. Mit arseniger Säure bildet sich beim Erhitzen neben anderen Zersetzungsprodukten Kakodyl. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird die gesamte Essigsäure freigemacht. Die wäßrige Lösung von Natriumazetat löst ohne Zersetzung reichliche Mengen Brom auf. Mit verdünntem Eisenchlorid färbt sich die Natriumazetatlösung rotgelb, mit konz. Eisenchlorid rotbraun. Bei Zusatz von Salzsäure wandelt sich die Farbe in Rotgelb um. Beim Kochen mit Ferri- oder Chromisalzlösungen scheiden sich basische Ferri- und Chromisalze aus. Aus der wäßrigen Lösung fällen konz. Lösungen von Silber- oder Merkuronitrat Silberazetat bezw. Merkuroazetat als weiße glänzende Schuppen aus.

Verwendung: Natriumazetat dient zur Herstellung von hochprozentiger Essigsäure (Eisessig), von Essigsäureanhydrid durch Behandlung von wasserfreiem Natriumazetat mit Azetylchlorid oder Phosphoroxychlorid oder mit Chlor und Schwefel oder Chlorschwefel oder Sulfurylchlorid, mit Eisenchlorid als Halogenüberträger oder nach DRP 127350 durch Behandlung von Natriumazetat mit Chlor und schwefliger Säure. Auch die Einwirkung von Phosgen auf Natriumazetat ergibt Essigsäureanhydrid. Zur Herstellung von Essigäther (Essigester, Aether aceticus) destilliert man Alkohol und Natriumazetat mit konz. Schwefelsäure. Für die Fabrikation einer Schießpulversorte verwendet man 75 T. Kaliumnitrat, 12,5 T. Schwefel und 25 T. Natriumazetat (Violette, Ann. Chim. Phys. [4], 23, 306). Auch in der Rotfärberei und Zeugdruckerei findet Natriumazetat Verwendung.

Statistisches: Deutschlands Außenhandel in essigsauren Salzen (Azetaten).

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1908	1004	211	999	858
1909	944	179	1021	846
1910	845	165	1192	953
1911	1088	200	1260	1190
1912[1])	817,5	176	—	—

[1]) Einschließlich Eisenbeize, Schweinfurter Grün.

Preise: Natriumazetat,

	% kg M.
techn. krist. (Rotsalz)	30,00—38,00
gereinigt, krist., weiß	47,00
chem. rein, krist. D.A.V.	55,00
doppelt raffin., geschm., weiß	100,00
„ „ , „ , wasserfr.	130,00
Saures Natriumazetat	300,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin N 39; Chem. Fabrik Bruchhausen, GmbH., Bruchhausen bei Hüsten; Chem. Fabrik von Heyden, AG., Radebeul bei Dresden; Chem. Fabrik Hoherlehme, GmbH., Werk Frankfurt a. O.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Hartmann und Hauers, GmbH., Hannover; Holzverkohlungsindustrie, AG., Konstanz; F. M. Pelzer, AG., Laubenheim a. Rh.; Verein für chem. Industrie, Frankfurt a. M.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chem. 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumazid s. Stickstoffwasserstoffsäure.

Natriumbichromat, doppelchromsaures Natrium, lat.: natrium bichromicum; frz.: bichromate de soude; engl.: bichromate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$ Mol.-Gew. 299; $Na_2Cr_2O_7$: 87,96%, H_2O: 12,04%; für $Na_2Cr_2O_7$. Mol.-Gew. 263, Na_2O: 23,57%, Cr_2O_3: 58,18%, O: 18,25%. Dünne hyazinthrote, monokline Prismen vom spez. Gew. 2,5246, die an der Luft zerfließlich sind. Die Kristalle verlieren beim Erhitzen auf 75° die Hälfte ihres Kristallwassers, über 100° entweicht alles Wasser und es hinterbleibt das wasserfreie Salz als hellbraune Masse. Schmp. des wasserfreien Salzes 320°. Die dabei entstehende dunkelrote Flüssigkeit zersetzt sich bei weiterem Erhitzen auf etwa 400° unter Sauerstoffabgabe in Natriumchromat und Chromoxyd.

Natriumbichromat ist in Wasser unter Wärmeabsorption sehr leicht löslich.

Volumgewichte der Lösungen in Wasser (Stanley):

Vol.-Gew.	Proz. $Na_2Cr_2O_7$	Vol.-Gew.	Proz. $Na_2Cr_2O_7$
1,007	1	1,208	30
1,035	5	1,245	35
1,071	10	1,280	40
1,105	15	1,313	45
1,141	20	1,343	50
1,171	25		

In absolutem Alkohol wenig löslich, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schmeckt bitter, kühlend und metallisch.

Verwendung: Natriumbichromat dient zur Herstellung von Kaliumbichromat, ferner zum Gerben von Leder: 10 kg Natriumbichromat in 25 Liter Wasser werden zum Kochen erhitzt, dann setzt man 10 kg Salzsäure (12,5 kg konz. Salzsäure in 20 Liter Wasser) dazu, und in kleinen Portionen eine Mischung von 5,5 kg Kartoffelstärke in 21,5 Liter Wasser und 22,5 kg obiger Salzsäure und kocht nun so lange unter Zusatz des verdampfenden Wassers, bis keine Chromsäure mehr nachweisbar ist. Die filtrierte basische Chromchloridlösung ist sofort verwendbar (DRP. 104 279).

Deutschlands Außenhandel in Natriumchromat und Natriumbichromat nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	231	92	1387	555
1906	193	77	1470	587
1907	429	172	1385	568
1908	137	60	2515	1107
1909	576	276	2718	1305
1910	938	478	2226	1135
1911	546	278	2537	1404
1912	934	476	2759	1553
1913	1288	657	3042	1662

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Aus Großbritannien 1266,7 t, aus der Schweiz 6,0 t; ausgeführt wurden: nach Frankreich 1142,4 t, nach Großbritannien 972,1 t, nach Spanien 135,3 t.

Preise Natriumbichromat
geschmolzen, gemahlen % kg M. 56,00
krist. gerein. % „ „ 90,00
chem. rein, krist. % „ „ 135,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Carl Neuhaus, G. m. b. H., Elberfeld; R. Wedekind & Co. G. m. b. H., Uerdingen (Niederrhein).

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 3, 1.
Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem. Bd. III.

Ed. Schenk.

Natriumbikarbonat, doppeltkohlensaures Natron, lat.: natrium bicarbonicum; frz.: bicarbonate de soude; engl.: bicarbonate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $NaHCO_3$. Mol.-Gew. 84,06. Na_2O: 36,94%, CO_2: 52,34%, H_2O: 10,72%.

Weißes kristallinisches Pulver vom spez. Gew. 2,229 und alkalischem Geschmack. Kurkumapapier bleibt unverändert, rotes Lackmuspapier wird gebläut.

Schwer löslich in konzentrierten Lösungen von Natriumchlorid oder Natriumsulfat.

Beim Erhitzen auf 100—110° entweichen Wasser und Kohlensäure und es hinterbleibt Natriumkarbonat. Die wäßrige Lösung von Natriumbikarbonat zersetzt sich beim Kochen unter teilweiser Abgabe von Kohlensäure in Natriumkarbonat. Die gesättigte Lösung beginnt schon bei etwa 60° Kohlensäure zu verlieren. Diese Zersetzung kann durch Zugabe von organischen Stoffen wie Zucker, Gummi usw. verhindert werden. (Urbain, Ber. chem. Ges. 9, 1450).

Löslichkeit von Natriumbikarbonat in Wasser (Dibbitts):

100 Teile Wasser lösen			
bei	Teile $NaHCO_3$	bei	Teile $NaHCO_3$
0°	6,90	31°	11,25
1°	7,00	32°	11,40
2°	7,10	33°	11,55
3°	7,20	34°	11,70
4°	7,35	35°	11,90
5°	7,45	36°	12,05
6°	7,60	37°	12,20
7°	7,70	38°	12,35
8°	7,85	39°	12,50
9°	8,00	40°	12,70
10°	8,15	41°	12,90
11°	8,25	42°	13,05
12°	8,40	43°	13,20
13°	8,55	44°	13,40
14°	8,70	45°	13,55
15°	8,85	46°	13,75
16°	9,00	47°	13,90
17°	9,15	48°	14,10
18°	9,30	49°	14,30
19°	9,40	50°	14,45
20°	9,60	51°	14,65
21°	9,75	52°	14,85
22°	9,90	53°	15,00
23°	10,05	54°	15,20
24°	10,20	55°	15,40
25°	10,35	56°	15,60
26°	10,50	57°	15,80
27°	10,65	58°	16,00
28°	10,80	59°	16,20
29°	10,95	60°	16,40
30°	11,10		

Verwendung: Natriumbikarbonat dient zur Herstellung von Natriumbisulfit durch Behandlung mit schwefliger Säure, zum Waschen von Wolle, zum Entschälen von Seide, als Arzneimittel, zur Herstellung von Brausepulvern, von künstlichem Emser Salz: 220 T. Bikarbonat, 90 T. Kochsalz, 2 T. Natriumsulfat (trocken) und 4 T. Kaliumsulfat; auf 200 ccm Wasser verwendet man etwa 0,8 g dieser Mischung. Künstliches Karlsbader Salz erhält man aus 44 T. verwittertem Glaubersalz (chem. rein), 36 T. Bikarbonat, 18 T. Kochsalz und 2 T. Kaliumsulfat; auf 1 Liter Wasser verwendet man etwa 2 g dieser Mischung. Für Backpulver mischt man 100 kg trockenes Mehl mit 100 kg trockenem Natriumbikarbonat und 300 kg Weinstein oder 65 kg Zuckerpulver mit 20 kg Natriumbikarbonat und 50 kg Weinstein. Nach Ötker imprägniert man 100 kg Mehl mit 77 kg Weinsäure in wäßriger Lösung und fügt nach dem Trocknen 84 kg Natriumbikarbonat hinzu.

Deutscher Außenhandel in Natriumbikarbonat nach Menge und Wert:

	Einfuhr		Ausfuhr	
Jahr	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	128	14	1881	404
1906	101	10	2121	441
1907	63	7	1764	379
1908	22	2	1763	368
1909	25	3	1228	278
1910	22	2	1347	290
1911	29	3	1598	361
1912	47	5	1568	368
1913	8	1	1869	489

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Aus Holland: 0,4 t; ausgeführt wurden: nach Großbritannien 251,7 t, nach Rußland 155,1 t, nach der Schweiz 239,2 t.

Preise: Natriumbikarbonat

raffin.	% kg M. 18,00
rein, D. A. V.	% „ „ 30,00
chem. rein, pulv.	% „ „ 32,00
chem. rein, in Platten	% „ „ 56,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf in Stettin; Bohlig und Roth, Eisenach; Chemische Fabrik Wülfel, Juch u. Dittmar, Hannover-Wülfel; Chemische Werke Florian u. Co., Berlin-Britz; Deutsche Solvay-Werke A.-G., Bernburg; E. de Haen, Chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Dr. C. Kerstiens, Brohl a. Rh.; Gustav Rhodius, Burgbrohl (Rheinprov.); Verein chemischer Fabriken, Mannheim.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumbisulfat: Bisulfat, saures schwefelsaures Natrium, Weinsteinpräparat; lat.: natrium bisulfuricum; franz.: bisulfate de soude; engl.: bisulfate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $NaHSO_4$. Mol.-Gew. 120,12. Na_2O: 25,85% SO_3: 66,65% H_2O: 7,50% oder Na_2SO_4: 59,21% H_2SO_4: 40,79%. Weiße bis schwach gelbliche Kristallmasse vom spez. Gew. 1,8, die an feuchter Luft Wasser anzieht und zerfließt. Bildungswärme aus H_2SO_4 (gel.) und $NaOH$ (gel.) = + 14,7 kcal; aus Na_2SO_4 (gel.) und H_2SO_4 (gel.) = — 1,87 kcal. In Wasser leicht löslich. Lösungswärme: + 1,19 kcal. Natriumbisulfat schmilzt beim Erhitzen über 315° C; mit mehr Schwefelsäuregehalt erniedrigt sich der Schmp. bis auf 220—250° C. Die Verbindung gibt bei stärkerem Erhitzen Wasser ab und bildet Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, das weiterhin unter Hinterlassung von Natriumsulfat Schwefeltrioxyd abgibt.

Die wäßrige Lösung von Natriumbisulfat ist in Natriumsulfat und Schwefelsäure gespalten und reagiert daher stark sauer. Durch Alkohol wird es ähnlich in Natriumsulfat und Schwefelsäure zersetzt.

Verwendung: Natriumbisulfat wird in großen Mengen zur Herstellung von Natriumsulfat und Salzsäure verwendet. Aus 100 T. Bisulfat und 38 T. Salz erhält man beim Erhitzen auf etwa 450° etwa 112 T. technisch reines Natriumsulfat und etwa 65 T. rohe Salzsäure von 19—20 Bé. Natriumbisulfat dient ferner zur Herstellung von schwefliger Säure durch Erhitzen mit Kohle, von Natriumsulfid durch Erhitzen mit Kochsalz und Kohle nach DRP 126601, von Schwefeltrioxyd und rauchender Schwefelsäure, von Flußsäure nach DRP 302278 z. B. durch Erhitzen eines Gemisches von 4 Gew.-T. Bisulfat und 1 T. Flußspat unter Zusatz von 5% Graphit auf 300° C. Als Fällungsmittel für Viskose verwendet man nach DRP 187947 eine Lösung von 40 kg Bisulfat in 60 Liter Wasser, und 7 kg Schwefelsäure von 66° Bé (die Lösung enthält etwa 20% freie Säure). In der Färberei dient Natriumbisulfat an Stelle von Schwefelsäure für Farbbäder zum Färben mit Säurefarbstoffen. An Stelle von Salzsäure oder Schwefelsäure wird Natriumbisulfat zum Beizen von Metallen verwendet. Als Ersatz für Weinsäure und Weinstein wird Natriumbisulfat auch zur Herstellung von Backpulvern benützt.

Natriumbisulfat entsteht in großen Mengen als Abfallprodukt bei der Herstellung von Salpetersäure aus Salpeter mit Schwefelsäure. Aus 100 kg Salpeter erhält man etwa 118 kg Natriumbisulfat.

Deutschlands Außenhandel in Natriumsulfat und Natriumbisulfat nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1905	4752	143	48470	1454
1906	6818	244	50533	1516
1907	10445	311	69232	2067
1908	4404	132	78519	2355
1909	9023	276	74529	2235
1910	9302	279	90310	2709
1911	5976	179	89110	3134
1912	5609	168	85372	3177
1913	10074	353	83239	3129

Preise: Natriumbisulfat,

roh,	% kg M.	1,70—4,00
chem. rein, krist.	% „ „	60,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin SO 36; Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik, Pommerensdorf bei Stettin; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 36; Chem. Fabriken Aktiengesellschaft (vorm. Moritz Milch u. Co.) Zweigniederlassung Oranienburg; Chem. Fabriken (vorm. Weiler ter Meer), Ürdingen a. Niederrhein; Chem. Industrie A.-G., Bochum; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Leverkusen a. Rh.; Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M.; Th. Goldschmidt A.-G. chem. Fabrik und Zinnhütte, Zweigniederlassung Mannheim-Rheinau; Kunheim u. Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahlberg, List u. Co., Magdeburg, Südost; Verein chemischer Fabriken, Mannheim.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumbisulfit: Saures Natriumsulfit, saures schwefligsaures Natrium, kurzweg „Bisulfit“ genannt; lat.: natrium bisulfurosum; franz.: bisulfite de soude; engl.: bisulphite of soda.

Chemische Zusammensetzung: $NaHSO_3$. Mol.-Gew. 104,12. Na_2O: 29,82%, SO_2: 61,53%, H_2O: 8,65%. Trübe, nach schwefliger Säure riechende Kristalle. Beim Erhitzen entweichen Schwefel, schweflige Säure und es hinterbleibt Natriumsulfat. In Wasser lösen sich die Kristalle ziemlich schwierig. Die wäßrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Bei Zusatz von Alkohol wird Natriumbisulfit aus der Lösung ausgefällt. Eine verdünnte Jodlösung wird unter Bildung von Natriumbisulfat und Jodwasserstoff sofort entfärbt.

Verwendung: Natriumbisulfit wird verwendet zur Herstellung von Hydrosulfiten durch Reduktion von Natriumbisulfit mit Zink und Ausfällen des in Lösung gegangenen Zinks durch Sodalösung oder Kalkmilch. In der Färberei dient es zur Herstellung der Zinkstaubbisulfitküpe. In der Photographie dient Natriumbisulfit zur Herstellung von Fixierbädern. Dient auch zum Bleichen von Stroh.

Deutschlands Außenhandel in Natriumsulfit und Natriumbisulfit:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	236	21	5906	591
1906	550	50	3691	371
1907	164	15	2065	206
1908	148	13	2309	239
1909	375	34	3047	305
1910	194	17	2596	382
1911	98	9	3390	710

Preise: Natriumbisulfit,
techn. 50% % kg M. 28,00
flüssig, techn. 32° Bé % „ „ 14,00
chem. rein 1 „ „ 5,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin SO, 36; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chem. Fabrik Bettenhausen, G. m. b. H. Bettenhausen b. Kassel; Chem. Fabrik Budenheim, Ludwig Utz, Mainz; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Leverkusen a. Rh.; Chem. Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul bei Dresden; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, A.-G., Grünau (Mark); Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M.; E. de Haen, chem. Fabr. „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemi, 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumborat: Natriumbiborat, gewöhnlicher oder prismatischer Borax. Lat.: natrium boracicum; franz.: borate de soude; engl. borate of soda.

Chem. Zusammensetzung: $Na_2B_4O_7.10H_2O$ und $Na_2B_4O_7.5H_2O$. Mol.-Gew. für $Na_2B_4O_7.10H_2O$: 382,6; $Na_2B_4O_7$: 52,88% H_2O: 47,12%; Na_2O: 16,25%, B_2O_3: 36,62%; H_2O: 47,13%.

Farblose, glänzende, säulenförmige Kristalle, die durch Verwitterung an der Luft sich mit einer weißen Verwitterungskruste bedecken. Spez. Gew. bei 20°: 1,711.

Beide Arten Borax blähen sich beim Erhitzen stark auf, verlieren Wasser und bilden eine weiße, blasige Masse (gebrannter, kalzinierter Borax, Borax usta), die bei 880° schmilzt und nach dem Abkühlen eine glasige, durchsichtige Masse bildet. In der geschmolzenen Masse lösen sich viele Metalloxyde und Metallsalze unter Bildung von durchsichtigen Gläsern (Boraxperlen) auf, die oft charakteristisch gefärbt sind. Kupfersalze bilden blaues, Chromoxydsalze grünes Glas. Im geschmolzenen Zustande Leiter der Elektrizität. Spez. Wärme 0,229.

Borax ist in Wasser löslich. Lösungswärme — 25,86 kcal. Die wäßrige Lösung ist farblos und reagiert schwach alkalisch.

Löslichkeit von Borax in 100 T. Wasser bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	$Na_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7.10H_2O$
0	1,49	2,83
10	2,42	4,65
20	4,05	7,88
30	6,00	11,90
40	8,79	17,90
50	12,93	27,41
60	18,09	40,43
70	24,22	57,85
80	31,17	76,19
90	40,14	116,66
100	55,16	201,43

Die gesättigte Lösung siedet bei 105° C. Unlöslich in starkem Alkohol, leicht löslich in alkoholischer Natriumazetatlösung.

Aus der Lösung von Borax in Wasser kristallisiert bei 30° Bé zwischen 55 bis 88° C der oktaedrische Borax (Juwelierborax) $Na_2B_4O_7.5H_2O$, aus; er bildet große, harte, luftbeständige Kristalle, die in Wasser schwerer löslich sind, als der prismatische Borax.

Die wäßrige Lösung von Borax entwickelt mit Ammoniumchlorid freies Ammoniak. Sie absorbiert Kohlensäure unter Bildung von Soda und freier Borsäure. Diese Lösung reagiert dann sauer. Beim Kochen findet unter Entweichen von Kohlensäure wieder Rückbildung zu Borax statt. Ähnlich wirkt Schwefelwasserstoff. Dieser entweicht beim Kochen der Lösung vollständig.

Verwendung: Borax dient zur Herstellung von Natriumperborat, von borsaurem Mangan („Sikkativ") aus Boraxlösung mit Manganchlorür, in der Glasindustrie zur Herstellung leichtflüssiger Gläser, die für Glasuren, Email und Porzellanfarben dienen, dann auch für Gläser für optische Zwecke und für künstliche Edelsteine. Ein Zusatz von Borax erhöht besonders in Verbindung mit Mennige das Lichtbrechungsvermögen und den Glanz (Preß- und Kristallglas). (Sprechsaal, 1912, 508.) In der Emailindustrie wird Borax als Stellmittel und zum Emaillieren von Gußeisen und Blechgefäßen verwendet. Borax dient zum Schmelzen und Hartlöten von Metallen, als Zusatz zu Waschpulvern, besonders zu solchen, die Alkalisuperoxyde enthalten, als Zusatz zu Seifen für kosmetische Zwecke, zum Steifen und Glän-

zendmachen von Wäsche. Plättpulver besteht z. B. aus 25 T. Borax, 25 T. Talkum und 2 T. Tragant. Borax wird verwendet zur Herstellung von Appreturmitteln (H. Rosenberg, Z. f. d. ges. Textilind. 1913, 11), wobei er als Mittel gegen Pilz- und Schimmelbildung dient.

Plantarin-Goldberg ist ein Appretur- und Schlichtepräparat, das aus Senegalgummi und Borax besteht (Deutsche Färberztg. 1904, 815). In der Lederindustrie dient Borax zur Aufhellung feinen Oberleders. Man nimmt eine 5%ige Boraxlösung als erstes und eine 4%ige Milchsäurelösung als zweites Bad.

Als Ersatz von Borax beim Härten und zum Härten von Guß dient Wasserglas. Als Ersatz für Gummiarabikum verwendet man eine Flüssigkeit aus Kasein mit Borax.

Deutscher Auslandshandel in Borax und Borsäure: Siehe unter Borsäure.

Preise: Borax	% kg M.
raffin. Ia, krist.	44,00
„ Ia, „ (Krist.-Mehl)	44,00
„ Pulver	46,00
rein, krist. DAV.	67,00
gebrannt, in Brocken	110,00
geschmolzen (Boraxglas) in Stücken	150,00
Oktaedr. Borax, doppelt raff.	80,00—95,00.

Bezugsquellen: Gebrüder Borchers, Goslar; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N. 36; Chem. Fabrik Bettenhausen, GmbH., Bettenhausen (bei Kassel); Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer A.-G., Grünau (Mark); Chem. Fabrik Güstrow, Dr. Hillringshaus u. Dr. Heilmann, Güstrow; Chem. Werke Schuster u. Wilhelmy A.-G., Reichenbach (O./L.); Gehe u. Co. A.-G., Dresden; Reimbold u. Strick, Köln a. Rh.; Kunheim u. Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26.

Anlagen zur Herstellung von Borax richtet ein: F. A. Bühler, Berlin-Dahlem, Humboldtstraße Nr. 7.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumchlorat: Chlorsaures Natrium; lat.: natrium chloricum; franz.: chlorate de soude; engl.: chlorate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $NaClO_3$. Mol.-Gew. 106,5. Na_2O: 29,15%, Cl_2O_5: 70,85%. Farblose reguläre Kristalle von etwas stechendem Geschmack. Schmp. 248°. Spez. Gew. 2,289. An der Luft beständig. In Wasser ist Natriumchlorat leicht löslich.

Spez. Gew. der Lösungen bei 14,5° C.

% $NaClO_3$	Spez. Gew.	% $NaClO_3$	Spez. Gew.
10	1,070	25	1,190
15	1,108	30	1,235
20	1,147	35	1,282

Löslichkeit von Natriumchlorat in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Kremers).

Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit
0°	81,9	80°	175,6
20°	99	100°	232,6
40°	123,5	120°	333,3
60°	147,1		

Die gesättigte Lösung siedet bei 132° C. Beim Schmelzen zersetzt sich Natriumchlorat unter Abgabe von Sauerstoff, wobei teilweise Natriumperchlorat entsteht. Bei der Zersetzung von $NaClO_3$ in NaCl (Natriumchlorid) und Sauerstoff werden 12,3 kcal frei.

Bei der Einwirkung von Natriumbisulfit bildet Natriumchlorat chlorige Säure ($HClO_2$) und unterchlorige Säure (HOCl), weshalb die Lösung dieser beiden Salze stark oxydierend wirkt. Diese Lösung entfärbt Indigo und bildet mit Anilinsalzen Anilinschwarz. Bei der Elektrolyse einer etwa 20° Bé starken Lösung von Natriumchlorat bei tiefer Temperatur und 4—8 Amp Stromdichte auf den qdm und unter Umrühren entsteht Natriumperchlorat, das in Kristallen ausfallt.

Verwendung: Natriumchlorat dient häufig als Ersatz für das teure Kaliumchlorat als Oxydationsmittel, z. B. zur Herstellung von Anilinschwarz, auch zur Herstellung von Sprengmitteln z. B. besteht Cheddit aus 75% Natriumchlorat, 19% Dinitrotoluol, 1% Nitronaphthalin und 5% Rizinusöl (s. Sprengstoffe V, 8; Desinfektionsmittel 46).

Preise: Natriumchlorat
krist. % kg M. 78,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin N39; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul bei Dresden; E de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumchlorid: Kochsalz, Steinsalz, Halit; lat.: natrium chloratum; franz.: chlorure de sodium, sel marin; engl.: chloride of sodium, common salt.

Chemische Zusammensetzung: NaCl. Mol.-Gew. 58,5. Na: 39,40%, Cl: 60,60%. Glasartig durchsichtige oder durchscheinende trübe Würfel, von manchmal intensiv blauer Farbe. Spez. Gew. 2,145—2,24. Spez. Wärme: 0,216. Dielektrizitätskonstante (Luft = 1): 6,00. Elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes: $8660 . 10^{-8}$ (Quecksilber = 1). Minimum der Zersetzungsspannung 2,02 Volt. Bildungswärme aus den Elementen + 97,69 kcal. Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) + HCl (gelöst) = + 13,74 kcal.

Reines Natriumchlorid ist etwas hygroskopisch und nimmt an feuchter Luft 0,5 bis 0,6% Wasser auf. Schmeckt rein salzig und reagiert neutral.

Die Kristalle enthalten oft Wasser eingeschlossen, weshalb das Salz beim Erhitzen knistert. Natriumchlorid schmilzt bei etwa 772° C und beginnt bei dieser Temperatur zu verdampfen.

In Wasser ist Natriumchlorid löslich.

Spez. Gew. und Prozentgehalt von Kochsalzlösungen bei 15° C (Gerlach):

Spez. Gew.	% NaCl	Spez. Gew.	% NaCl
1,0073	1	1,1038	14
1,0145	2	1,1115	15
1,0217	3	1,1194	16
1,0290	4	1,1273	17
1,0362	5	1,1352	18
1,0437	6	1,1432	19
1,0511	7	1,1511	20
1,0585	8	1 1593	21
1,0659	9	1 1676	22
1,0734	10	1,1758	23
1,0810	11	1,1840	24
1,0886	12	1,1923	25
1,0962	13	1,2010	26

100 T. Wasser lösen bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Salz:

Temp.	T. NaCl	Temp.	T. NaCl
—15°	32,73	40°	36,64
—10°	33,49	50°	36,98
— 5°	34,22	60°	37,25
0°	35,52	70°	37,88
5°	35,63	80°	38,22
9°	35,74	90°	38,87
14°	35,87	100°	39,61
25°	36,13	109,7°	40,35

Siedep. von wäßrigen Kochsalzlösungen:

% NaCl	Temp.	% NaCl	Temp.
5	101,1°	26	107,65°
10	102,38°	27	108,04°
15	103,83°	28	108,43°
20	105,46°	29	108,83°
25	107,27°		

In Alkohol ist Natriumchlorid sehr wenig löslich.

Löslichkeit von Natriumchlorid in Alkohol von verschiedenem Gehalt: 100 T. Alkohol von 15° C lösen bei

Gew. Proz.	T. NaCl	Gew. Proz.	T. NaCl
10	28,53	50	9,77
20	22,55	60	5,93
30	17,50	80	1,22
45	13,25	95,5	0,174

Festes Natriumchlorid absorbiert unter Druck unter Aufquellen sehr viel Ammoniak.

Beim Schmelzen von Natriumchlorid mit nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Körpern wie Phosphorpentoxyd, Bortrioxyd, Kieselsäure, Ton, Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure oder Natriumbisulfat geht es unter Abgabe von Chlor oder Chlorwasserstoff in die entsprechenden Natriumsalze über. Bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien, Ammoniumkarbonat, Kalziumkarbonat oder Magnesiumkarbonat wird es, namentlich bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure unter Druck in Natriumbikarbonat umgewandelt. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz bilden sich metallisches Natrium und Chlor, bei der Elektrolyse der wäßrigen Lösung entstehen Natriumhydroxyd und Chlor bzw. Natriumhypochlorit.

Verwendung: Natriumchlorid findet in der chemischen Industrie die ausgedehnteste Anwendung. Es dient zur Herstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse des geschmolzenen Salzes, wobei sich Natriummetall an der Kathode, gasförmiges Chlor an der Anode abscheidet. Bei dem Verfahren von Ascroft (DRP 158574), besitzt die erste Zelle, die geschmolzenes Natriumchlorid als Elektrolyten enthält, Anoden aus Kohle oder Blei. Die Kathode besteht aus Blei, die zweite Zelle enthält als Elektrolyten Natriumhydroxyd. Die Anode bildet die aus der ersten Zelle kommende schmelzflüssige Natriumbleilegierung, die Kathode besteht aus Nickel oder Eisen. Bei dem Verfahren von Acker, das in Amerika ausgeübt wird, dienen Graphitelektroden als Anoden und ge-

schmolzenes Blei als Kathode. Von Wichtigkeit ist auch das Verfahren von Grabau, bei dem ebenfalls Kochsalz durch Schmelzelektrolyse zersetzt wird. Die Elektrolyse von wäßrigen Kochsalzlösungen führt nach dem Diaphragmaverfahren oder nach dem Quecksilberverfahren oder nach dem Glockenverfahren (Aussiger Verfahren) zur Darstellung von Natriumhydroxyd und Chlor.

Für die Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloritlösungen wie Eau de Labarraque), sowie für die Gewinnung von Natriumchlorat dient ebenfalls Natriumchlorid in wäßriger Lösung als Ausgangsmaterial. Eine Bleichlösung für das Hermitesche Bleichverfahren erhält man durch Elektrolyse einer Magnesiumchloridlösung, mit 5% Natriumchlorid und 0,5% Seesalz bei 5 Volt Spannung.

Aus Natriumchlorid erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Natriumbisulfat Natriumsulfat und Salzsäure. Nach dem Verfahren von Hargreaves gewinnt man durch Einwirkung heißer Röstgase (schweflige Säure und Luft) und Wasserdampf ebenfalls Natriumsulfat und Salzsäure, bei Weglassung des Wasserdampfes aber Natriumsulfat und Chlor. Die Herstellung der Soda nach dem früher angewandten Leblanc-Verfahren geschah durch Umwandlung von Natriumchlorid in Sulfat und Schmelzen des letzteren mit Kohle und Kalkstein (auf 100 T. Sulfat wurden 80 T. Kalkstein und 35 bis 40 T. Kohle verbraucht). Nach dem neueren Ammoniaksodaverfahren läßt man ein Gemenge von Ammoniak und Kohlensäure auf eine Natriumchloridlösung einwirken, wodurch Natriumbikarbonat entsteht, das durch Erhitzen in Natriumkarbonat und Kohlensäure zerlegt wird.

Natriumchlorid dient ferner zur Gewinnung von Silber nach Augustin. Hierbei werden die silberhaltigen Erze zuerst für sich, dann mit Kochsalz geröstet, wobei zuerst Silbersulfat, dann Silberchlorid entsteht. Das Röstgut wird dann mit heißer gesättigter Natriumchloridlösung ausgezogen und das Silber durch metallisches Kupfer gefällt. Auch bei der Gewinnung von met. Kupfer nach dem nassen Verfahren findet Kochsalz neben Eisenchlorid Eisenchlorür, Kalzium- und Kupferchlorid, vielfache Anwendung. Kochsalz dient ferner zur chlorierenden Röstung von Kupfererzen und zinkhaltigen Kiesabbränden, um daraus Kupfer und Zink bzw. dessen Sulfate zu gewinnen und um die Abbrände für die Verhüttung geeignet zu machen. Kochsalz findet ferner Verwendung in der Farbstoffindustrie zum „Aussalzen" der Farbstoffe aus wäßriger Lösung und zur Herstellung von Kältemischungen, in Hüttenwerken zum Härten von Stahl, in der Töpferei und Tonwarenindustrie zur Herstellung von Glasuren, in der Seifenindustrie zum Aussalzen von Seifen, ferner in der Loh- und Mineralgerberei, in der Agrikultur und Viehzucht. Kochsalz ist ein wichtiges Nahrungsmittel und dient auch als Konservierungsmittel, z. B. für Fleisch, Fische und Gemüse.

Für gewerbliche Zwecke muß Kochsalz durch Denaturierungsmittel für den menschlichen Genuß unbrauchbar gemacht werden.

Als *Denaturierungsmittel* für Viehsalz dienen: Für Siedesalz: $\frac{1}{4}$% Eisenoxyd und $\frac{1}{4}$ bis 1% Wermutkrautpulver oder für Steinsalz $^3/_8$% Eisenoxyd und $^1/_4$% Wermutpulver oder anstatt Wermutpulver die gleiche Menge Holzkohlenpulver. Für Düngesalz dient z. B. Zusatz von 1% Ruß, für andere industrielle Zwecke 1—2% Schwefelsäure, 5% Natriumsulfat (für Sulfaterzeugung), $\frac{1}{4}$% Kienöl, $\frac{1}{4}$% Petroleum, für Eismaschinen: 4% Eisenvitriol oder 1% Seifenpulver. Auch Eisenkies, Farbstofflösungen u. a. m. werden benützt.

Die *Weltproduktion* von Steinsalz betrug im Jahr 1890:

Jahr 1890:	Tonnen
England	2 200 000
China	1 700 000
Rußland	1 400 000
Vereinigte Staaten	1 300 000
Britische Kolonien	1 200 000
Deutschland	1 000 000
Frankreich	800 000
Italien	500 000
Österreich	500 000
Japan	400 000
Spanien	300 000
Portugal	200 000
Belgien	100 000
Rumänien, Griechenland, Schweiz, Algier	200 000
Rest	1 600 000
Zusammen:	13 400 000

In *Deutschland* betrug die Erzeugung im Jahre 1900: Steinsalz 926600 t, Siedesalz 587500 t; hiervon waren 434260 t für Speisezwecke.

Salzerzeugung im Deutschen Reiche:

Jahr	Steinsalz 1000 t	Steinsalz Wert in 1000 M.	Kochsalz (Siedesalz) 1000 t	Kochsalz (Siedesalz) Wert in 1000 M.
1895	686,9	3108	525,3	14 252
1900	926,6	4242	587,5	14 268
1902	1010,4	4699	572,8	15 613
1904	1079,9	5013	621,8	14 706
1905	1165,5	5506	612,1	14 786
1906	1235,0	5865	635,2	15 217
1907	1285,1	5989	665,5	16 481

Salzerzeugung der Salinen:

Jahr	Siedesalz Menge 1000 t	Siedesalz Wert 1000 M.	Pfannenstein und sonst. Abfallsalz Menge 1000 t	Pfannenstein und sonst. Abfallsalz Wert 1000 M.	Rohe Mutterlauge[1]) Menge 1000 cbm	Rohe Mutterlauge[1]) Wert 1000 M.	Eingedickte Mutterlauge (Badesalz) Menge 1000 t	Eingedickte Mutterlauge (Badesalz) Wert 1000 M.
1909	634,4	19273	6,0	55	6,6	60	1,3	92
1910	661,6	20185	8,2	89	0,8	63	1,5	103
1911	645,1	18886	8,4	86	0,9	71	1,5	102
1912	671,6	17596	9,0	95	0,8	66	1,5	99
1913	675,9	16520	9,0	92	0,9	67	1,4	84

[1]) 1909: Rohe Mutterlauge überhaupt; von 1910 ab: Verwertbare rohe Mutterlauge.

Salzverbrauch im deutschen Zollgebiete.

Rechnungsjahr	Erzeugte Menge[1])	Salzverbrauch im Zollgebiete. an Speisesalz: einheimischen	fremden	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung	an anderem Salze: einheimischen	fremden	zusammen	Gesamtverbrauch: überhaupt	auf den Kopf
	Tonnen	Tonnen			kg	Tonnen			Tonnen	kg
1904	1 514 397	432 730	16 472	449 202	7,5	668 816	2606	671 422	1 120 624	18,7
1905	1 588 190	454 910	18 631	473 541	7,8	723 951	3558	727 509	1 201 050	19,8
1906	1 734 294	475 104	6 330	481 434	7,8	791 466	897	792 363	1 273 797	20,7
1907	1 851 752	487 937	7 659	495 596	7,9	848 244	835	849 079	1 344 675	21,5
1908	1 749 726	480 416	8 230	488 646	7,7	834 939	814	835 753	1 324 399	20,8
1909	1 860 567	491 241	8 979	500 220	7,8	948 255	894	949 149	1 449 369	22,5
1910	1 981 176	511 156	9 647	520 803	8,0	1 000 090	718	1 000 808	1 521 611	23,4
1911	1 985 656	493 831	9 026	502 857	7,6	1 029 512	618	1 030 130	1 532 987	23,2
1912	1 984 015	517 656	6 653	524 309	7,9	1 012 889	369	1 013 258	1 537 567	23,1
1913	2 223 853	538 579	6 075	544 654	8,1	1 052 726	581	1 053 307	1 597 961	23,8

[1]) In Steinsalzwerken, Salinen und Fabriken mit Nebengewinnung von Salz.

Salzverbrauch im Deutschen Reich und in Österreich-Ungarn

a) Deutsches Reich 1912:

Vorhandene Menge: 203 590 t

	Speisesalzverbrauch	Industriesalzverbrauch
Einheimisches . .	517 656 t	1 012 889 t
Ausländisches . .	6 653 t	369 t
Auf den Kopf . .	7,9 kg	23,1 kg
b) Österreich-Ungarn 1910:		
Einheimisches . .	1 884 125 t	1 137 184 t
Ausländisches . .	—	962 766 t
Auf den Kopf . .	7,94 kg	9,22 kg

Der Industriesalzverbrauch verteilte sich in 100 kg wie folgt:

161 533	auf die Produktion von Soda, Sulfat, Chlor und Natron
208 183	auf die Ledererzeugung
78 231	für metallurgische Zwecke
61 446	für Bleichzwecke der Papier- und Textilindustrie
26 051	für Gefroreneserzeugung
32 205	für die Seifenindustrie
21 783	für Stahlhärtungszwecke
11 300	für Kühlanlagen.

Zur Herstellung von Natriumsulfat und Soda wurden in Deutschland folgende Mengen Kochsalz (in 1000 t) verwendet:

Jahr	Kochsalz	Jahr	Kochsalz
1898	234	1905	325
1900	254	1906	431
1902	260	1907	464

Steuer- und Zolleinnahmen vom Salz.

Zollgebiet Rechnungsjahr (1. April beginnend.)	Ertrag der Abgaben (einschließlich der Freischreibungen auf private, ausschließlich der Vergütungen auf gemeinschaftliche Rechnung				Abgabenfreie Verwendung von Salz				
					zu Speisesalz	zu landwirtschaftlichen und gewerblichen Zwecken vergällt			
	an Salzsteuer	an Salzzoll	zusammen	auf den Kopf		vollständig	unvollständig	unvergällt	zusammen
	1000 M.			M.	Tonnen				
1909	59 145,1	68,4	59 213,5	0,92	7420	—	—	—	949 149
1910	61 446,6	83,5	61 530,1	0,95	8643	—	—	—	1 000 808
1911	59 240,7	77,0	59 317,7	0,90	8805	—	—	—	1 030 130
1912	61 899,3	56,0	61 955,3	0,93	8075	—	—	—	1 013 258
1913	64 238,5	53,2	64 291,7	0,95	9296	144 278	898 189	10 840	1 053 307

Deutschlands Außenhandel in Steinsalz, Salzsole, Pfannenstein und Steinsalzwaren nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	20 726	532	284 203	3162
1906	16 907	464	297 878	3276
1907	23 109	589	292 288	3215
1908	24 975	352	319 659	3785
1909	19 509	259	365 049	3498
1910	30 443	392	370 484	3523
1911	29 067	398	374 633	4352
1912	17 887[1])	241[1])	430 777	4933

[1]) einschl. Kalisalze.

	% kg M.
Preise: Steinsalz in Waggonladungen	0,60
Natriumchlorid,	
chem. rein, DAV.	40,00
„ „ , entwässert	55,00
„ „ , geschmolzen . . .	200,00.

Bezugsquellen:

1. Aktiengesellschaft Georg Egestorff's Salzwerke und chemische Fabriken, Hannover.
2. Ausschuß der Steinsalzwerke, Deutsches Steinsalzsyndikat, Staßfurt-Leopoldshall.
3. Deutsche Solvay-Werke A.-G., Bernburg.
4. Fürstliche Saline, Salzuflen.
5. Großherz. Bad. Salinenamt, Bad Dürrheim (Baden).
6. Großherz. Bad. Salinenamt, Bad Rappenau (Bez. Karlsruhe).
7. Großherz. Badedirektion Salinenverwaltung, Bad Nauheim.
8. Großherz. Salinenverwaltung, Sülze (Mecklenburg).
9. Großherz. Salinen-Administration, Schöningen (Kr. Helmstedt).
10. Bayer. Berg- und Salinenamt, Berchtesgaden.
11. Bayer. Salinenamt, Bad Reichenhall.
12. Bayer. Salinenamt, Rosenheim.
13. Bayer. Salinenamt, Traunstein.
14. Preuß. Berginspektion, Bleicherode.
15. „ „ , Vienenburg.
16. Berg- und Salineninspektion, Stetten bei Haigerloch (Hohenzollern).
17. Salinenverwaltung Sulz, Wilhelmshall bei Rottweil.
18. Salinenamt Friedrichshall bei Jagstfeld.
19. Bartold Levin, Luisenhall bei Grone.
20. Dr. L. C. Marquart, Beuel bei Bonn.
21. E. Merck, Darmstadt.
22. Pfännerschaft, Frankenhausen (Kyffhäuser).
23. Saline Gagnert, Saaralben.
24. „ Georgenhall, Hannover-Linden.
25. „ Lüneburg, Abt. chem. Fabrik, Lüneburg.
26. Saline Salzbronn A.-G., Salzbronn bei Saaralben.
27. Saline Salzderhelden, Salzderhelden (Kr. Einbeck).
28. Saline und Solbad Salzungen, Salzungen.
29. Saline und chemische Fabriken Duß A.-G., Duß, Lothringen.
30. Salzbergwerk Neustaßfurt bei Staßfurt.
31. Salzwerke Chambrey A.-G., Straßburg (Elsaß).
32. Salzwerke Haras, Saaralben.
33. Salzwerk Heilbronn a. Neckar.
34. Vereinigte Thüringische Salinen-Aktiengesellschaft, Erfurt.

Gewerbesalz liefern von den oben genannten Firmen: Nr. 5, 6, 16, 25 und 34, außerdem C. F. Boehringer Söhne, Mannheim-Waldhof.

Kochsalz liefern: Nr. 2, 3, 5, 6, 16, 18, 25 und 34.

Siedesalz liefern: Nr. 3, 17, 25, außerdem Berginspektion, Erfurt; Württembergische Saline in Hall (Württemberg).

Speisesalz, franz.: Sel de table; engl.: table salt liefern: Nr. 2, 3, 25 und 34.

Viehsalz, franz.: Sel pour bétail; engl.: Cattle salt liefern: Nr. 2, 3, 5, 6, 16 und 34 und Kaliwerk Krügershall A.-G., Halle a. S. *Natriumchlorid*, chem. rein liefern: Nr. 20 und 21.

Literatur:

Dammer, Chem. Technol. d. Neuzeit, Bd. 1. Ders., Handb. der anorg. Chemie **2**, 2. Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

Natriumgoldchlorid, Goldchloridchlornatrium, Goldsalz; lat.: auro-natrium chloratum; frz.: chlorure d'or et de sodium; engl.: chloride of gold and sodium. *Chem. Zus:* $NaAuCl_4.2H_2O$. Mol.-Gew. 398,04. NaCl: 14,72%, $AuCl_3$: 76,22% (Au: 49,43%), H_2O: 9,06%.

Große pomeranzengelbe rhombische Säulen, die an der Luft beständig sind. Beim Erhitzen verlieren die Kristalle unter gleichzeitiger Abgabe von Chlor ihr Kristallwasser, bei langerem Erhitzen werden sie völlig zersetzt in met. Gold und Kochsalz. Das Natriumgoldchlorid ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. 100 Tl. der ges. Lösung enthalten nach Th. Rosenbladt, Ber. 19 (1886), 2535:

bei 10°	58,2	T. $NaAuCl_4$
„ 20°	60,2	„ „
„ 30°	64,0	„ „
„ 40°	69,4	„ „
„ 50°	77,5	„ „
„ 60°	90,0	„ „

Die Bestimmung des Goldgehaltes kann wie bei Goldchlorid erfolgen.

Verwendung: Wird wie Goldchlorid verwendet. Zum Tonen (Vergolden) von Papierpositiven, zur Erzeugung von Goldpurpur auf Textilfasern: Man tränkt Textilfasern oder fertige Gewebe mit verdünnter Goldchloridlösung und taucht sie dann in die Lösung eines Reduktionsmittels, wodurch sich das Gold in der Kälte schön perlgrau auf der Faser abscheidet. Die Nuancen kann man je nach der Konzentration der Goldlösung oder nach dem Reduktionsmittel verschieden wählen; man verwendet z. B. zur Färbung von 200 g Halbseidenstoff: 0,5 g Natriumgoldchlorid in 500 ccm Wasser, 0,5 g Oxalsäure in 500 ccm Wasser; die mit Gold grau gefärbten Stoffe passieren unter Druck heiße Walzen, wobei ein schönes Rot mit metallischem Reflex entsteht (E. Odernheimer, DRP 63842 (1890); Bayer. Ind.- u. Gewerbe-Blatt 1892, 289).

Preis: 1 g M. 1,10; 10 g M. 9,50.

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N, Müllerstr. 170/171; Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rößler u. Co., Frankfurt a. M.; Dr. G. P. Droßbach u. Co., Freiberg (Sachsen); E. de Haen, Seelze vor Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **5**, 2.
Über Handelssorten: A. Lainer (Dingl. 271. (1889) Nr. 1; Monatshefte **11** (1890) 220).

Ed. Schenk.

Natriumhydrat s. Natriumhydroxyd.

Natriumhydrosulfit: hydroschwefligsaures Natrium; franz.: hydrosulfite de sodium; engl.: hydrosulphite of sodium. *Chem. Zusammensetzung*: $Na_2S_2O_4$. $2H_2O$. Mol.-Gew. 174,2.

Feine durchsichtige Nadeln oder glasglänzende lange Prismen, die sich an feuchter Luft unter Sauerstoffaufnahme sehr lebhaft oxydieren. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Abgabe seines Kristallwassers. Bei beginnender Rotglut findet Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel, der mit blauer Flamme verbrennt, und Bildung von Natriumsulfid und Natriumsulfat statt.

Natriumhydrosulfit ist in Wasser sehr leicht löslich. Löslich auch in verdünntem Alkohol. Sättigt man die wässrige Lösung von Natriumhydrosulfit bei 50 bis 60° C mit Kochsalz, so scheidet sich das Salz in derben Kristallen aus.

Die wäßrige Lösung ist sehr unbeständig, sie wirkt als starkes Reduktionsmittel. Ammoniakalische Kupferlösungen werden entfärbt. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird met. Silber abgeschieden. Natriumhydrosulfit reduziert Anilinblau; Indigo wird zu Indigweiß reduziert. Die wäßrige Lösung geht bei Luftzutritt, besonders in der Wärme durch Oxydation in Natriumsulfat über.

Verwendung: Natriumhydrosulfit dient in der analytischen Chemie zur volumetrischen Bestimmung von Sauerstoff (H. Franzen, Ber. 1906, S. 2069), auch wurde es zur Titration von Ferrisalzlösungen vorgeschlagen. Im Zeugdruck dient Natriumhydrosulfit zum Ätzen von gefärbten Textilfasern, wie Wolle, Baumwolle, Seide, dann zum Bedrucken von Wolle und Seide mit Indigo (DRP 139217, Z. angew. Ch. 1903, 352); ferner zur Herstellung von Hydrosulfitküpen. Natriumhydrosulfit kann auch zum Bleichen des vorgereinigten oder rohen Glyzerins verwendet werden.

Die löslichen Hydrosulfite werden durch Zusatz von Natrium-, Kalzium-, Magne-

sium- oder Zinkchlorid, sowie durch Natriumazetat oder Natriumnitrit ausgesalzen und durch darauffolgendes Waschen mit Methyl- oder Äthylalkohol, Azeton, Äther in wasserfreier Form erhalten. Bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf konz. Hydrosulfitlösungen bei gleichzeitigem Eindampfen der Lösung im Vakuum erhält man ebenfalls Hydrosulfite in wasserfreier Form. Durch die Einwirkung von 40%igem Formaldehyd oder gasförmigem Formaldehyd auf Hydrosulfitlösungen entstehen Doppelverbindungen, Formaldehyd-Hydrosulfite, die eine sehr gute Haltbarkeit besitzen. Wahrscheinlich bilden sich mit Formaldehyd zwei verschiedene Doppelverbindungen, nämlich Formaldehyd-Natriumsulfoxylat $HNaSO_2.CH_2O$ und Formaldehyd-Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4.2CH_2O$. Diese Formaldehyd-Doppelverbindungen kommen unter verschiedenen Bezeichnungen wie Hydrosulfit NF, Hydrosulfit AZ, Hyraldit AZ, Decrolin, Eradit, Rongalit C in den Handel. Diese Präparate wirken auf die Nitro- und Azoverbindungen kräftig reduzierend ein. Sie dienen in der Technik zum Entfärben von Indigo (M. Allhausse, Z. angew. Ch. 1898, 288, auch „Indigobuch" der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen), zur Färberei der Küpenfarbstoffe, zur Erzeugung von Buntätzdrucken von gefärbten Textilfasern, zum Bleichen von Wollstoff, besonders auch zur Entfernung von Farbflecken oder rotem Schein und zum Abziehen von allen Farben.

Preise: Natriumhydrosulfit
in Blechdosen a 2,5 kg 1 kg M.: 4,00.

Bezugsquellen: Chem. Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul bei Dresden; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M.; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.
Henri Schmid, Die Anwendung der haltbaren Hydrosulfite in der Druckerei (Chem. Ztg. 1905, 609ff.)

Ed. Schenk.

Natriumhydroxyd: Natriumhydrat, Ätznatron, kaustische Soda, Laugenstein, lat.: natrium hydricum; franz.: soude caustique; engl.: caustic soda.

Chem. Zusammensetzung: NaOH; Mol.-Gew. 40,0. Na_2O: 77,53%, H_2O: 22,47%.

Weiße undurchsichtige bis durchscheinende spröde Masse von kristallinischem Gefüge. Spez. Gew. 2,00. Zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und zerfließt. Stark ätzend. Beim Schmelzen schwerer flüchtig, als Kaliumhydroxyd.

Bildungswärme aus den Elementen $Na_2 + O + aq = + 155,2$ kcal. In Wasser unter Freiwerden von Wärme leicht löslich. Lösungswärme von NaOH in Wasser: + 9,940 kcal von Na_2O in Wasser = + 35,4 kcal. Die wäßrige Lösung ist farblos und stark ätzend.

(Tabelle s. S. 600.)

In Alkohol ist Natriumhydroxyd teilweise unter Bildung von Natriumalkoholat löslich.

Die wäßrige Natriumhydroxydlösung vom spez. Gew. 1,5 (48% NaOH) siedet bei 130° C. Beim Abkühlen der konz. Lösung unter 0° scheiden sich Kristalle von Natriumhydrat $2NaOH.7H_2O$ aus, die bei 6° C schmelzen und eine Natronlauge vom spez. Gew. 1,405 geben.

Elektrische Leitfähigkeit von Natriumhydroxyd in Wasser, bezogen auf Quecksilber von 0° C.

Prozentgehalt	Temp.	Leitfähigkeit
0,00004	18°	130.10^{-13}
0,0004	18°	1070.10^{-12}
0,004	18°	1810.10^{-11}
0,04	18°	1870.10^{-10}
0,4	18°	1700.10^{-9}
4	18°	1490.10^{-8}
17	18°	3260.10^{-8}
30	18°	1900.10^{-8}

Minimum der Zersetzungsspannung — 1,69 Volt. Natriumhydroxyd ist eine starke einwertige Base, die mit Säuren meist lösliche Natriumsalze bildet.

Natronlauge von etwa 60% greift Nickelgefäße merklich an. Bei Ätzungen der Schleimhäute mit Natriumhydroxyd verwendet man: Essigwasser, Zitronensaft, Milch oder Emulsio oleosa.

Gewöhnl. Verunreinigungen: Kochsalz, Natriumsulfat, Natriumkarbonat, Aluminium- und Eisenoxyd.

Käufliches Natriumhydroxyd in Stangen enthält etwa 90% NaOH und 10% Wasser.

Verwendung: Natriumhydroxyd dient zur Herstellung von met. Natrium durch Erhitzen mit Eisenkarbid oder durch elektrolytische Zersetzung (Verfahren von Castner), zur Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse 18%iger Natriumhydroxydlösung bei 55° C und 2,8—3,0 Volt Spannung und 200—300 Amp. (Verfahren der A.E.G. Berlin), von „Antiformin", einer ätzalkalischen Hypochloritlösung, von Oxalsäure durch Schmelzen von 2 T. Alkali- oder Kalinatronlauge (D = 1,3—1,4) mit 1 T. Sägemehl bei 240°,

Spez. Gew. und Gehalt von wäßrigen Natriumhydroxydlösungen (Lunge).

Spez. Gew.	Grade Beaumé	Proz. Na_2O	Proz. NaOH	1 cbm enthält kg Na_2O	1 cbm enthält kg NaOH
1,007	1	0,46	0,59	4,6	6,0
1,014	2	0,93	1,20	9,4	12,0
1,022	3	1,43	1,85	14,6	18,9
1,029	4	1,94	2,50	20,0	25,7
1,036	5	2,44	3,15	25,3	32,6
1,045	6	2,94	3,79	30,7	39,6
1,052	7	3,49	4,50	36,7	47,3
1,060	8	4,03	5,20	42,7	55,0
1,067	9	4,54	5,86	48,4	62,5
1,075	10	5,10	6,58	54,8	70,7
1,083	11	5,66	7,30	61,3	79,1
1,091	12	6,25	8,07	68,3	88,0
1,100	13	6,81	8,78	74,9	96,6
1,108	14	7,36	9,50	81,5	105,3
1,116	15	7,98	10,30	89,0	114,9
1,125	16	8,57	11,06	96,4	124,4
1,134	17	9,22	11,90	104,6	134,9
1,142	18	9,84	12,69	112,5	145,0
1,152	19	10,46	13,50	120,5	155,5
1,162	20	11,12	14,35	129,2	166,7
1,171	21	11,74	15,15	137,5	177,4
1,180	22	12,40	16,00	146,3	188,8
1,190	23	13,11	16,91	156,0	201,2
1,200	24	13,80	17,81	165,6	213,7
1,210	25	14,50	18,71	175,5	226,4
1,220	26	15,23	19,65	185,8	239,7
1,231	27	15,97	20,60	196,6	253,6
1,241	28	16,70	21,55	207,2	267,4
1,252	29	17,43	22,50	218,2	281,7
1,263	30	18,21	23,50	230,0	296,8
1,274	31	18,97	24,48	241,7	311,9
1,285	32	19,77	25,50	254,0	327,7
1,297	33	20,60	26,58	267,2	344,7
1,308	34	21,43	27,65	280,0	361,7
1,320	35	22,35	28,83	295,0	380,6
1,332	36	23,25	30,00	309,7	399,6
1,345	37	24,18	31,20	325,2	419,6
1,357	38	25,19	32,50	341,8	441,0
1,370	39	26,14	33,73	358,1	462,1
1,383	40	27,13	35,00	375,2	484,1
1,397	41	28,18	36,36	393,7	507,9
1,410	42	29,18	37,65	411,4	530,9
1,424	43	30,27	39,06	431,0	556,2
1,438	44	31,37	40,47	451,1	582,0
1,453	45	32,57	42,02	473,2	610,6
1,468	46	33,77	43,58	495,7	639,8
1,483	47	35,00	45,16	519,1	669,7
1,498	48	36,22	46,73	542,6	700,0
1,514	49	37,52	48,41	568,1	732,9
1,530	50	38,83	50,10	594,1	766,5

Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Eindampfen der Natriumoxalatlösung auf 48° Bé. Durch Umsetzung mit gebranntem Kalk erhält man unlösliches Kalziumoxalat, aus welchem durch Schwefelsäure die Oxalsäure frei gemacht wird. Zur Herstellung von Natriumformiat und Ameisensäure behandelt man nach dem Verfahren von Goldschmidt Natriumhydroxyd mit Kohlenoxyd (Generatorgas) unter Druck (DRP 86419). Natriumhydroxyd dient zum Entfärben von Leinöl und Baumwollsamenöl, zur chemischen Reinigung von Petroleum (nach der Behandlung mit Schwefelsäure), es dient zur Herstellung von Natronöl durch Behandlung von 100 kg Ölsäure mit Wasser und Natronlauge von 36—37° Bé z. B. in folgenden Verhältnissen:

Wasser	kg	85,44	80	72,53
Natronlauge	„	14,53	20	17,47

(R. O. Herzog, Chemische Technologie der

organischen Verbindungen). In der Seifenfabrikation dient Natriumhydroxyd zur Herstellung von Seifen durch Verseifen von Kokosöl, Palmöl, Talg, Baumöl, Kottonöl und Ölsäure (auf 100 T. Fett 13,5 bis 15 T. Natriumhydroxyd), in der Seidenindustrie zum Entbasten von Rohseide unter Zusatz von Traubenzucker oder Glyzerin (DRP 110633 und 117249) in der Baumwollindustrie zum Bäuchen und zum Mercerisieren der Baumwolle, ferner zum Quellen von Stärke, insbesondere von Reisstärke (Zusatz von 0,3—0,6% Ätznatron in Lösung). Zur Herstellung von Zellulose nach dem Natronverfahren kocht man das zerkleinerte Holz unter 6—8 atm Druck mit Natronlauge von 12° Bé (8% NaOH) mehrere Stunden. In ähnlicher Weise dient Natronlauge zum Aufschließen von Fasern aus Pflanzen wie Ramie, Nessel, Typha, Ginster, Hopfen u. a. m.

Deutschlands Außenhandel in Ätznatron, fest und flüssig nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	272	52	5 925	1215
1906	84	16	6 101	1252
1907	80	15	7 462	1530
1908	111	22	7 626	1640
1909	61	12	8 341	1787
1910	74	15	9 237	1986
1911	57	11	10 635	2255
1912	77	15	12 399	2515
1913	180	34	13 030	2729

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Aus Großbritannien 10,8 t, von Schweden 56,6 t; ausgeführt wurden: Nach Italien 1130,5 t, nach Norwegen 887,5 t, nach der Schweiz 8324,2 t.

Preise:

Ätznatronpreise nach der deutschen Handelsstatistik pro Doppelzentner in Mark.

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1880	28,00	29,50
1890	22,00	25,00
1900	21,00	22,50
1904	20,00	21,50
1905	19,00	20,50
1908	19,00	20,50

Ätznatron	% kg M.
techn. geschmolzen 127—129°[1])	26,00
gereinigt, in Stücken	80,00
chem. rein	80,00

[1]) Erklärung der Grade siehe unter Natriumkarbonat.

Ätznatronlauge	
techn. (36° Bé)	14,50
techn. (40° Bé)	16,00
chem. rein. DAV. (sp. Gew. 1,170)	36,00
„ „ „ („ „ 1,332)	55,00
„ „ „ („ „ 1,383)	71,00.

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf bei Stettin; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N. 36; Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg; Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer in Grünau (Mark); Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabrik Kalk, GmbH., Köln a. R.; Chemische Fabrik Rhenania A.-G., Aachen; Deutsche Solvay-Werke A.-G., Bernburg; Deutsche Wildermann Werke, chemische Fabriken, GmbH., Mülheim a. d. Ruhr; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Leverkusen bei Köln a. Rh.; Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M.; Rudolf Koepp u. Co., Oestrich (Rheingau); E. Merck, Darmstadt; Verein chemischer Fabriken, Mannheim.

Anlagen zur Herstellung von Ätznatron, fest und flüssig, baut: Siegfried Barth, Ingenieur-Bureau Düsseldorf II.

Anlagen zum Hochkonzentrieren von Alkalilaugen baut: Frankfurter Maschinenbauanstalt A.-G., vorm. Pokorny und Wittekind, Frankfurt a. M.

Literatur:

Dammer, Chem. Technol. der Neuzeit, Bd. 1.
Ders., Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumhypochlorit s. Desinfektionsmittel 43; s. a. Kalziumhypochlorit.

Natriumhyposulfit: Natriumthiosulfat, unterschwefligsaures Natrium, Antichlor, Fixiersalz, Fixiernatron; lat.: natrium thiosulfuricum; franz.: hyposulfite de soude; engl.: hyposulphite of soda.

Chem. Zusammensetzung: $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$. Mol.-Gew. 248,3. Na_2O: 25,01%, SO_2: 25,80% (S: 12,91%), H_2O: 36,28%.

Große, wasserhelle monokline Säulen vom spez. Gew. 1,672. Die Kristalle sind ohne Geruch, von kühlendem und bitterem Geschmacke. Schmp. 48° C. Die geschmolzenen Kristalle bleiben nach dem Schmelzen noch lange flüssig. An trockner warmer Luft verwittern sie und verlieren über konz. Schwefelsäure Kristallwasser.

Beim Erhitzen auf 215° entweicht alles Kristallwasser. Bildungswärme von $Na_2S_2O_3.5H_2O$ aus den Elementen: + 262,6 kcal. Spez. Wärme von festem $Na_2S_2O_3.5H_2O$ zwischen 11° und 44°: 0,447, des flüssigen Salzes zwischen 13° und 98°: 0,569. Latente Schmelzwärme bei 9,86° C: 37,6 kcal.

Natriumthiosulfat ist in Wasser sehr leicht unter bedeutender Temperaturerniedrigung löslich. Lösungswärme: — 11,73 kcal. Dichte der Lösung von Natriumthiosulfat in Wasser von 13° C (Schiff).

Vol.-Gew.	Proz. $Na_2S_2O_3$ + 5 aq.	Proz. $Na_2S_2O_3$
1,0052	1	0,637
1,0105	2	1,274
1,0158	3	1,911
1,0211	4	2,584
1,0264	5	3,185
1,0317	6	3,822
1,0370	7	4,459
1,0423	8	5,096
1,0476	9	5,733
1,0529	10	6,371
1,0584	11	7,008
1,0639	12	7,645
1,0695	13	8,282
1,0751	14	8,919
1,0807	15	9,556
1,0863	16	10,193
1,0919	17	10,830
1,0975	18	11,467
1,1031	19	12,105
1,1087	20	12,742
1,1145	21	13,379
1,1204	22	14,016
1,1263	23	14,653
1,1322	24	15,290
1,1381	25	15,927
1,1440	26	16,564
1,1499	27	17,201
1,1558	28	17,838
1,1617	29	18,475
1,1676	30	19,113
1,1738	31	19,750
1,1800	32	20,387
1,1862	33	21,024
1,1924	34	21,661
1,1980	35	22,298
1,2048	36	22,935
1,2110	37	23,572
1,2172	38	24,209
1,2234	39	24,846
1,2297	40	25,484
1,2362	41	26,121
1,2427	42	26,758
1,2492	43	27,395
1,2558	44	28,032
1,2624	45	28,669
1,2690	46	29,306
1,2756	47	29,943
1,2822	48	30,580
1,2888	49	31,218
1,2954	50	31,855

In Alkohol schwer löslich. 1 g löst sich in 3,00 ccm Alkohol von D = 0,941 bei 15,5° C. Löslich in Terpentinöl. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Antichlor bildet leicht übersättigte Lösungen. 100 T. Wasser können bei 0° C 217,4 T. $Na_2S_2O_3$ enthalten. Die wäßrige Lösung von Natriumthiosulfat zersetzt sich bei Luftabschluß mit der Zeit zu Natriumsulfit unter Abscheidung von Schwefel. Bei Luftzutritt findet Oxydation zu Natriumsulfat statt. In alkalischer Lösung wird Natriumthiosulfat durch Kaliumpermanganat völlig zu Natriumsulfat oxydiert. Natriumamalgam reduziert zu Natriumsulfid und Schwefel. Mit Säuren entsteht unterschweflige Säure, $H_2S_2O_3$, die sich sofort in Schwefel und schweflige Säure zersetzt. Die wäßrige Lösung von Natriumthiosulfat entfärbt Jodlösung unter Bildung von Natriumjodid und Natriumtetrathionat $Na_2S_4O_6$.

Erhitzt man das wasserfreie Salz, so findet Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel statt. Es hinterbleibt ein schwarzes Gemenge von Natriumsulfat mit Natriumpentasulfid, das bei Luftzutritt mit Schwefelflamme verbrennt.

Verwendung: Natriumthiosulfat dient in der analytischen Chemie in der Jodometrie als Maßflüssigkeit (24,83 g reines, kristallisiertes Salz in 1 l Wasser, wobei man zur Erhöhung der Haltbarkeit der Lösung 0,2% Ammoniumkarbonat zusetzt). In der Photographie dient es zur Herstellung von Fixierbädern. Es dient zur Fabrikation von Quecksilber- und Antimonzinnober, von Thioindigo (Chem. Ind. 1909, 569), von Methylenblau, z. B. durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Dimethyl-p-phenylendiamin bei Gegenwart von Natriumthiosulfat, zur Herstellung von beständigen Tetrazosalzen (DRP 80652). Natriumthiosulfat wird verwendet als Antichlor in der Papierfabrikation und Zeugbleicherei. Man verwendet es zum Bleichen von Stroh, Wolle, Knochen, Ölen; auch als Beize in der Zeugdruckerei. In der Gerberei dient Natriumthiosulfat zum Bleichen von dunklem Leder und von Extrakten, zum Entfetten von Blößen (A. Seymour-Jones, Kollegium 1912, 620), zum Konservieren von Häuten und Fellen, als Reduktionsmittel bei der Chromgerbung beim Zweibadverfahren. Auch bei der nassen Aufbereitung von Silbererzen gelangt Thiosulfat zur Anwendung.

Als Ersatz von Antichlor verwendet man Ammoniak, Natriumbisulfit oder Wasserstoffsuperoxyd. In der Chromgerberei können an Stelle von Antichlor verwendet werden: Schwefelwasserstoff,

Kaliumferrozyanid, Hydroxylamin, Traubenzucker oder Milchsäure.

Preise: Natriumthiosulfat

	% kg M.
krist.	12,00—14,00
rein, krist.	16,00
chem. rein, krist.	33,00
techn., entwässert	33,00—40,00
chem. rein, entwässert	110,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin SO 36; Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf bei Stettin; Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N. 36; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G., Grünau bei Berlin; Chem. Fabriken Harburg-Staßfurt, vorm. Thörl & Heidtmann A.-G., Harburg a. d. Elbe; Chem. Fabrik Kalk, G. m. b. H., Köln a. Rh.; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Th. Goldschmidt, chem. Fabrik u. Zinnhütte, A.-G. Zweigniederlassung Mannheim-Rheinau; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Harkortsche Bergwerke und chemische Fabriken zu Schwelm-Harkorten A.-G., Gotha; Norddeutsche chem. Fabrik, Harburg a.d. Elbe; Ver. chemischer Fabriken, Mannheim.

Literatur:

Dammer, Chem. Technol. der Neuzeit, Bd. 1.
Ders., Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **22**, 1.

Ed. Schenk.

Natriumkaliumtartrat s. Kaliumnatrium.

Natriumkarbonat, kohlensaures Natrium, **Soda,** kalzinierte Soda, Kristallsoda; lat.: natrium carbonicum, alkali minerale fixum; frz.: carbonate de soude; engl.: carbonate of soda.

Chemische Zusammensetzung: Na_2CO_3. Mol.-Gew. 106,1, Na_2O: 58,53%, CO_2: 41,47%, für Kristallsoda: $Na_2CO_3 . 10H_2O$. Mol.-Gew. 286,26 Na_2O: 21,69%, CO_2:15, 37%, H_2O: 62,94%.

Kalzinierte Soda bildet ein feines, weißes, kristallinisches Pulver von alkalischem Geschmack und alkalischer Reaktion, das bei 850° unter geringem Kohlensäureverlust schmilzt. Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich. Spez. Gew. 2,51.

Bildungswärme aus den Elementen: + 272,64 kcal; aus Na_2O und CO_2: + 75,92 kcal. Neutralisationswärme 2NaOH (gel.) + CO_2 (gel.) = Na_2CO_3 (gel.) + 20,18 kcal. Natriumkarbonat ist in Wasser unter Erwärmen löslich. Lösungswärme von Natriumkarbonat wasserfrei: + 5,64 kcal, von $Na_2CO_3 . 1H_2O$: + 2,25 kcal; von Kristallsoda $Na_2CO_3 . 10H_2O$: — 16,16 kcal.

Dichte der Lösungen von Natriumkarbonat in Wasser von 23° (Schiff.).

Vol.-Gew.	Proz. Na_2CO_3 + 10 aq	Proz. Na_2CO_3
1,0038	1	0,370
1,0076	2	0,741
1,0141	3	1,112
1,0153	4	1,482
1,0192	5	1,853
1,0231	6	2,223
1,0270	7	2,594
1,0309	8	2,965
1,0348	9	3,335
1,0388	10	3,706
1,0428	11	4,076
1,0468	12	4,447
1,0508	13	4,817
1,0548	14	5,188
1,0588	15	5,558
1,0628	16	5,929
1,0668	17	6,299
1,0708	18	6,670
1,0748	19	7,011
1,0789	20	7,412
1,0830	21	7,782
1,0871	22	8,153
1,0912	23	8,523
1,0953	24	8,894
1,0994	25	9,264
1,1035	26	9,635
1,1076	27	10,005
1,1117	28	10,376
1,1158	29	10,746
1,1200	30	11,118
1,1242	31	11,488
1,1284	32	11,859
1,1326	33	12,230
1,1368	34	12,600
1,1410	35	12,971
1,1452	36	13,341
1,1494	37	13,712
1,1536	38	14,082
1,1578	39	14,453
1,1620	40	14,824
1,1662	41	14,195
1,1704	42	15,566
1,1746	43	15,936
1,1788	44	16,307
1,1830	45	16,677
1,1873	46	17,048
1,1916	47	17,418
1,1959	48	17,789
1,2002	49	18,159
1,2015	50	18,530

Dichte der Lösungen von Natriumkarbonat in Wasser von 15° C (von Lunge berechnet).

Vol.-Gew.	Grade Beaumé	Gew.-Proz. Na_2CO_3	Gew.-Proz. $Na_2CO_3.10H_2O$	1 cbm enthält kg Na_2CO_3	1 cbm enthält kg $Na_2CO_3.10H_2O$
1,007	1	0,63	1,700	6,3	16,9
1,014	2	1,29	3,480	13,1	35,3
1,022	3	2,00	5,396	20,4	55,1
1,029	4	2,83	7,639	29,0	78,6
1,036	5	3,42	9,227	35,4	95,6
1,045	6	4,16	11,224	43,5	117,3
1,052	7	4,93	13,301	51,9	139,9
1,060	8	5,65	15,244	59,9	161,6
1,067	9	6,36	17,159	67,9	183,1
1,075	10	7,08	19,102	76,1	205,3
1,083	11	7,85	21,179	85,0	229,4
1,091	12	8,57	23,122	93,5	252,3
1,100	13	9,31	25,118	102,4	276,3
1,108	14	10,08	27,196	117,7	301,3
1,116	15	10,85	29,273	121,1	326,7
1,125	16	11,67	31,486	131,3	354,2
1,134	17	12,46	33,617	141,3	381,2
1,142	18	13,25	35,749	151,3	408,3
1,152	19	14,09	38,015	162,3	437,9

Volumgewicht und Gehalt von konzentrierten Natriumkarbonatlösungen bei 30° C (von Lunge berechnet.).

Vol.-Gew. bei 30°	Grade Beaumé	Gewichtsprozente Na_2CO_3	Gewichtsprozente $Na_2CO_3.10H_2O$	1 Liter enthält gr Na_2CO_3	1 Liter enthält gr $Na_2CO_3.10H_2O$
1,308	34	27,90	75,27	364,9	984,5
1,297	33	27,00	72,85	350,2	944,9
1,285	32	26,00	70,15	334,1	901,4
1,274	31	25,10	67,72	319,8	862,8
1,263	30	24,10	65,02	304,4	821,2
1,252	29	23,18	62,54	290,2	783,0
1,241	28	22,34	60,27	277,2	748,0
1,231	27	21,45	57,87	264,0	712,4
1,220	26	20,55	55,44	250,7	676,4
1,210	25	19,67	53,07	238,0	642,1
1,200	24	18,83	50,80	226,0	609,6
1,190	23	18,00	48,56	214,2	577,9
1,180	22	17,09	46,11	201,7	544,1
1,171	21	16,25	43,84	190,3	513,4
1,162	20	15,42	41,60	179,2	483,4
1,152	19	14,58	39,34	168,0	453,2
1,142	18	13,77	37,15	157,3	424,3

Die Handelssoda wird nach dem Grädigkeitsgehalte unterschieden. Die Deutschen Grade geben die Prozente Na_2CO_3, die Gay-Lussac-Grade die Prozente Na_2O, die französischen Grade (Descroizilles-Grade) die Menge Schwefelsäure (H_2SO_4) an, die zur Neutralisation von 100 T. Soda benötigt werden. Die englischen (Newcastler) Grade geben die Prozente Na_2O an, wobei aber von einem unrichtigen Äquivalentgewicht (32 statt 31) ausgegangen wird. Die deutschen Grade sind in Deutschland und Rußland, die Newcastler Grade und Gay-Lussac-Grade sind in England und die Descroizilles-Grade sind in Frankreich gebräuchlich.

Gay-Lussac Grade Na_2O	Deutsche Grade Na_2CO_3	Englische Grade Na_2O	Descroizilles Grade H_2SO_4	Gay-Lussac Grade Na_2O	Deutsche Grade Na_2CO_3	Englische Grade Na_2O	Descroizilles Grade H_2SO_4
0,5	0,85	0,51	0,79	32,0	54,71	32,42	50,58
1,0	1,71	1,01	1,58	32,5	55,56	32,92	51,37
1,5	2,56	1,52	2,37	33,0	56,42	33,34	52,16
2,0	3,42	2,03	3,16	33,5	57,27	33,94	52,95
2,5	4,27	2,54	3,95	34,0	58,13	34,44	53,74
3,0	5,13	3,04	4,74	34,5	58,98	34,95	54,53
3,5	5,98	3,55	5,53	35,0	59,84	35,46	55,32
4,0	6,84	4,05	6,32	35,5	60,69	35,96	56,11
4,5	7,69	4,56	7,11	36,0	61,55	36,47	56,90
5,0	8,55	5,06	7,90	36,5	62,40	36,98	57,69
5,5	9,40	5,57	8,69	37,0	63,26	37,48	58,48
6,0	10,26	6,08	9,48	37,5	64,11	37,99	59,27
6,5	11,11	6,59	10,27	38,0	64,97	38,50	60,06
7,0	11,97	7,09	11,06	38,5	65,82	39,00	60,85
7,5	12,82	7,60	11,85	39,0	66,68	39,51	61,64
8,0	13,68	8,10	12,64	39,5	67,53	40,02	62,43
8,5	14,53	8,61	13,43	40,0	68,39	40,52	63,22
9,0	15,39	9,12	14,22	40,5	69,24	41,03	64,01
9,5	16,24	9,63	15,01	41,0	70,10	41,54	64,81
10,0	17,10	10,13	15,81	41,5	70,95	42,04	65,60
10,5	17,95	10,64	16,60	42,0	71,81	42,55	66,39
11,0	18,81	11,14	17,39	42,5	72,66	43,06	67,18
11,5	19,66	11,65	18,18	43,0	73,52	43,57	67,97
12,0	20,52	12,17	18,97	43,5	74,37	44,07	68,76
12,5	21,37	12,68	19,76	44,0	75,23	44,58	69,55
13,0	22,23	13,17	20,55	44,5	76,08	45,08	70,34
13,5	23,08	13,68	21,34	45,0	76,95	45,59	71,13
14,0	23,94	14,18	22,13	45,5	77,80	46,10	71,92
14,5	24,79	14,69	22,92	46,0	78,66	46,60	72,71
15,0	25,65	15,19	23,71	46,5	79,51	47,11	73,50
15,5	26,50	15,70	24,50	47,0	80,37	47,62	74,29
16,0	27,36	16,21	25,29	47,5	81,22	48,12	75,08
16,5	28,21	16,73	26,08	48,0	82,07	48,63	75,87
17,0	29,07	17,22	26,87	48,5	82,93	49,14	76,66
17,5	29,92	17,73	27,66	49,0	83,78	49,64	77,45
18,0	30,78	18,23	28,45	49,5	84,64	50,15	78,44
18,5	31,63	18,74	29,24	50,0	85,48	50,66	79,03
19,0	32,49	19,25	30,03	50,5	86,34	51,16	79,82
19,5	33,34	19,76	30,82	51,0	87,19	51,67	80,61
20,0	34,20	20,26	31,61	51,5	88,05	52,18	81,40
20,5	35,05	20,77	32,40	52,0	88,90	52,68	82,19
21,0	35,91	21,27	33,19	52,5	89,76	53,19	82,98
21,5	36,76	27,78	33,98	53,0	90,61	53,70	83,77
22,0	37,62	22,29	34,77	53,5	91,47	54,20	84,56
22,5	38,47	22,80	35,56	54,0	92,32	54,71	85,35
23,0	39,33	23,30	36,35	54,5	93,18	55,22	86,14
23,5	40,18	23,81	37,14	55,0	94,03	55,72	86,93
24,0	41,04	24,31	37,93	55,5	94,89	56,23	87,72
24,5	41,89	24,82	38,72	56,0	95,74	56,74	88,52
25,0	42,75	25,33	39,51	56,5	96,60	57,24	89,31
25,5	43,60	25,83	40,30	57,0	97,45	57,75	90,10
26,0	44,46	26,34	41,09	57,5	98,31	58,26	90,89
26,5	45,31	26,85	41,88	58,0	99,16	58,76	91,68
27,0	46,17	27,35	42,67	58,5	100,02	59,27	92,47
27,5	47,02	27,86	43,46	59,0	100,87	59,77	93,26
28,0	47,88	28,36	44,25	59,5	101,73	60,28	94,05
28,5	48,73	28,87	45,04	60,0	102,58	60,79	94,84
29,0	49,59	29,38	45,83	60,5	103,44	61,30	95,63
29,5	50,44	29,89	46,62	61,0	104,30	61,80	96,42
30,0	51,29	30,39	47,42	61,5	105,15	62,31	97,21
30,5	52,14	30,90	48,21	62,0	106,01	62,82	98,00
31,0	53,00	31,41	49,00	62,5	106,86	63,32	98,79
31,5	53,85	31,91	49,79	63,0	107,72	63,83	99,58

Gay-Lussac Grade Na_2O	Deutsche Grade Na_2CO_3	Englische Grade Na_2O	Descroizilles Grade H_2SO_4
63,5	108,57	64,33	100,37
64,0	109,43	64,84	101,16
64,5	110,28	65,35	101,95
65,0	111,14	65,85	102,74
65,5	111,99	66,36	103,53
66,0	112,85	66,87	104,32
66,5	113,70	67,37	105,11
67,0	114,56	67,88	105,90
67,5	115,41	68,39	106,69
68,0	116,27	68,89	107,48
68,5	117,12	69,40	108,27
69,0	117,98	69,91	109,96
69,5	118,83	70,41	109,85
70,0	119,69	70,92	110,64
70,5	120,53	71,43	111,43
71,0	121,39	71,93	112,23
71,5	122,24	72,44	113,02
72,0	123,10	72,95	113,81
72,5	123,95	73,45	114,60
73,0	124,81	73,96	115,39
73,5	125,66	74,47	116,18
74,0	126,52	74,97	116,95
74,5	127,37	75,48	117,76
75,0	128,23	75,99	118,55
75,5	129,08	76,49	119,34
76,0	129,94	77,00	120,13
76,5	130,79	77,51	120,92
77,0	131,65	78,01	121,74
77,5	132,50	78,52	122,50

1 g Natriumkarbonat löst sich in 83,33 ccm Alkohol von D = 0,941 und 15,5° C. Die gesättigte Lösung siedet bei 104,5° C.

Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert die Kristallsoda, $Na_2CO_3 . 10H_2O$, aus, wobei viel Wärme frei wird, so daß die Ausgangstemperatur für die Kristallisation lange auf 30° C stehen bleibt.

Kristallsoda bildet große, farblose, monokline Kristalle, die an der Luft verwittern und dabei in einfach gewässertes Salz, $Na_2CO_3 . 1H_2O$ übergehen. Spez. Gew. 1,423, Schmp. 32,5° C.

Beim Schmelzen scheidet sich $Na_2CO_3 . 1H_2O$ aus.

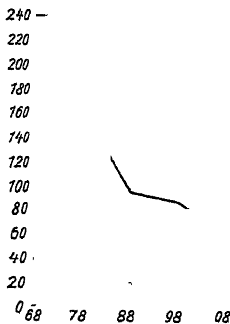
Natriumkarbonat verliert bei mäßiger Glühhitze etwas Kohlensäure. Geschmolzene Soda ist ein guter Leiter des elektrischen Stromes. Sie wird dabei unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in Natriumoxyd und Kohlensäure zerlegt. Beim Überleiten von Wasserdampf über geschmolzene Soda entsteht Ätznatron. Holzkohle reduziert zu met. Natrium und Kohlenoxyd. Mit Schwefel entstehen beim Erhitzen Natriumsulfid, Natriumthiosulfat und etwas Natriumtrithionat und Natriumsulfat. Beim Kochen der Lösung mit Kalkmilch entsteht Natriumhydroxyd und Kalziumkarbonat. Mit Säuren bilden sich unter Kohlensäureeentwicklung die entsprechenden Natriumsalze. Mit Kohlensäure entsteht Natriumbikarbonat.

Gewöhnliche Verunreinigungen: Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumsilikat, Natriumphosphat, Kalziumkarbonat.

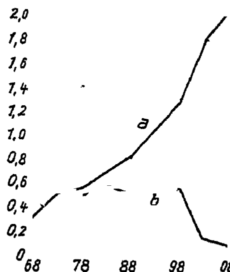
Verwendung: Natriumkarbonat dient zur Herstellung von verschiedenen Natriumverbindungen. Kaustische Soda, Ätznatronlauge erhält man durch Kochen etwa 10%iger Sodalösung mit gebranntem Kalk. Natriumnitrat entsteht durch Oxydation von Luftstickstoff oder Ammoniak zu Salpetersäure und Neutralisation mit Soda. Aus Zyanamid erhält man mit Soda und Kalk Ammoniak, wobei man zur besseren Austreibung von Ammoniak mit Dampf im Autoklaven arbeitet. Natriumzyanid gewinnt man aus Kalziumzyanamid durch Umsetzung mit Soda oder man erhitzt Natriumkarbonat, gepulverten Koks und fein verteiltes Eisen als Kontaktsubstanz zur Rotglut und leitet Stickstoff oder auch Luft ein. Zur Herstellung von Natriumbisulfit leitet man schweflige Säuregase (Röstgase von Kiesöfen) über Kristallsoda, wobei das gebildete Bisulfit sich im freiwerdenden Kristallwasser löst; oder man absorbiert schweflige Säure durch Sodalösung von 21,5° Bé, wodurch man eine Bisulfitlösung von 40° Bé erhält. Zur Herstellung von Natriumbikarbonat leitet man Wasserdampf und Kohlensäure bei etwa 80° C über Kristallsoda oder Ammoniaksoda, am Schlusse leitet man nur noch Kohlensäure über das gebildete Natriumbikarbonat. In der Seifenindustrie dient Soda zur Herstellung von Seifen (Karbonatverseifung) durch Spaltung der Fette im Autoklaven und Verseifung der freien Fettsäure durch Einfließenlassen in konzentrierte Sodalösung. Harzseifen erhält man durch Auflösen von Kolophonium, das zuvor mit schwacher Ätznatronlösung zwecks besserer Löslichkeit behandelt wurde, in Sodalösung. Soda ist ein wesentlicher Bestandteil von Seifen- und Waschpulvern. K.A.-Seifenpulver besteht z. B. aus 5% Fettsäure, 25% Soda, 10—12% Wasserglaslösung von 36—38° Bé. Ein gutes Waschpulver erhält man durch Zusammenrühren von konzentrierter Seifenlösung (Seifenleim) mit Soda und Vermahlen des Produktes. Soda dient ferner zur Fabrikation von Wasserglas (Natriumsilikat). In der Petroleumindustrie dient Soda zum Reinigen von Petroleum nach der Behandlung mit Schwefelsäure, in der Industrie der Fette und Öle zum Reinigen pflanzlicher Öle von freien Fettsäuren. Ferner dient Soda zum Enthärten von

Gebrauchswasser für gewerbliche Zwecke, zum Reinigen von Kesselspeisewasser, zur Fabrikation von Mineralwässern, zur Herstellung von Glas. Man verwendet Soda in der Metallurgie, in Färberei und Bleicherei und in der Papierfabrikation.

Weltproduktion von Soda. 1903: 1,75 Mill. Tonnen, davon 150000 t nach Leblanc, der Rest nach Solvay.



Sodapreise in Mark je Tonne 1868—1908.



a = Gesamtsodaerzeugung, b = Leblancsodaerzeugung in Mill. Tonnen 1868—1908.

Nach Ost betrug die Weltproduktion an Soda im Jahre 1904:

	Tonnen
England	—
Deutschland	325 000
Frankreich	175 000
Österreich-Ungarn	100 000
Rußland	82 000
Belgien	32 000
Vereinigte Staaten v. Amerika	120 000

Deutschlands Außenhandel in Soda aller Arten, roh, kalziniert, nebst Bleichsoda und sodahaltigen Kesselsteinmitteln:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1906	189	16	46 556	3880
1907	357	27	39 539	3272
1908	354	29	61 956	5326
1909	242	19	57 647	5067
1910	154	12	42 873	5457
1911	600	51	61 883	5826
1912	2075	164	67 289	6520
1913	2633	211	69 993	6584

Jm Jahre 1913 wurden eingeführt: Aus Frankreich 1844,6 t, aus Großbritannien 659,4 t; ausgeführt wurden: Nach Belgien 13995,0 t, nach Dänemark 6090,0 t, nach den Vereinigten Staaten von Amerika 8439,6 t, nach den Niederlanden 4796,3 t, nach Norwegen 73037 t, nach Finnland 28232 t, nach Schweden 10735,5 t, nach der Schweiz 15326,2 t.

Preise: Preise der rohen und kalzinierten Soda nach der deutschen Handelsstatistik auf den Doppelzentner in Mark:

Jahr	Soda roh u. krist. Einfuhr	Soda roh u. krist. Ausfuhr	Soda kalziniert Einfuhr	Soda kalziniert Ausfuhr
1880	7,75	9,50	15,00	15,50
1890	5,75	6,25	10,50	10,50
1900	6,00	6,00	10,00	10,06
1904	5,50	5,50	9,00	9,00
1905	5,25	5,25	9,50	9,50
1908	5,25	5,25	8,50	8,50

	% kg M.
Soda kalziniert einschließlich Sack v. 100 kg Inhalt	6,50—7,50
„ kalziniert, in Originalfaß	12,00
„ doppelt gereinigt, krist.	14,00
„ chem. rein, DAV	18,00
„ chem. rein, entwässert, DAV	48,00
„ chem. rein, wasserfrei	88,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik, Pommerensdorf bei Stettin; Arthur Barth, Hamburg; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin N. 39; Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg; Chemische Fabrik Hermann Gans, Berlin N, Tegelerstraße; Chemische Fabrik Goldschmieden H. Bergius & Co., Goldschmieden bei Deutsch-Lissa; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabriken Harburg-Staßfurt vorm. Thörl & Heidtmann A.-G., Harburg a. d. Elbe; Danziger Glashütte und Kristallsodafabrik G. m. b. H., Danzig; Deutsche Solvay-Werke A.-G., Bernburg; Gebrüder Giulini G. m. b. H., Ludwigshafen; Grünberger Kristallsoda- und Glaubersalzfabrik R. Lorenz, Grünberg (Schlesien); Kabeler Soda- und Seifenfabrik, Kabel; Münstersche Sodafabrik August Weylau, Münster (Westf.); Nürnberger Sodafabrik A.-G. Nürnberg; Reimbold & Strick, Köln a. Rh.; Saline Lüneburg, Abt. chemische Fabrik Lüneburg; Sodafabrik „Union“ Plön (Holstein); Syndikat deutscher Sodafabriken G. m. b. H., Bernburg; Verein chemischer Fabriken, Mannheim.

Sodafeinkalzinieröfen baut: Ing. Zahn, Techn. Bureau, Berlin W 15.

Anlagen zur Herstellung von Kristallsoda und Ammoniaksoda

baut Siegfried Barth, Ingenieur-Bureau, Düsseldorf II.

Literatur:

Dammer, Chem. Technol. der Neuzeit, Bd. 1.
Ders., Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.
Lunge, Handb. der Sodaindustrie u. ihrer Nebenzweige.
Schreib, Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren.

Ed. Schenk.

Natriumnitrat, Natron-, Würfel,- Peru-, Chilesalpeter, kubischer Salpeter, lat.: natrium nitricum; frz.: nitrate de soude; engl.: nitrate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $NaNO_3$. Mol.-Gew. 85,06. Na_2O: 36,50%, N_2O_5: 63,50%.

Große, farblose, rhomboedrische Kristalle vom spez. Gew. 2,244. Die Kristalle sind hygroskopisch und zerfließen an feuchter Luft vollständig. Schmp. 316—319°. Natriumnitrat erstarrt beim Abkühlen seiner Schmelze zu einer weißen Masse. Spez. Wärme des festen Salzes zwischen 27° und 59°: 0,265, des geschmolzenen Salzes zwischen 320° und 430°: 0,413. Latente Schmelzwärme bei 305,8° C: 64,87 kcal. Elektrisches Leitvermögen (Quecksilber = 1) bei 314°: 11475 10^{-8}. Dielektrizitätskonstante (Luft = 1): 4,0. Minimum der Zersetzungsspannung: 2,36 Volt. Bildungswärme von $NaNO_3$ aus den Elementen: + 111,25 kcal. Neutralisationswärme von NaOH (gel.) + HNO_3 (gel.) = 13,68 kcal.

Natriumnitrat ist in Wasser unter Wärmeabsorption leicht löslich. Lösungswärme: — 4,7 kcal.

Löslich in Methyl- und Äthylalkohol. 100 Teile Äthylalkohol von a Gewichtsprozent lösen bei 15° C folgende Mengen Salpeter:

a	g $NaNO_3$	a	g $NaNO_3$
10	65,13	40	25,8
20	48,8	60	11,4
30	35,3	80	2,8

Natriumnitrat ist in verdünnter Salpetersäure wenig löslich. Stärkere Salpetersäure löst, wahrscheinlich unter Bildung eines sauren Nitrates, merklich mehr Salpeter. Die gesättigte Salpeterlösung gefriert bei — 17,5° C. Siedepunkte von wäßrigen Salpeterlösungen (a = gr$NaNO_3$ in 100 g Wasser, S = Siedetemperatur.

a	S	a	S
0	100	121,5	112
18,5	102	144,5	114
38	104	168,5	116
58	106	194	118
75,5	108	222	120
99,5	110		

Dichte der Lösungen von Natriumnitrat in Wasser von 25,2° (Schiff.).

Vol.-Gew.	Proz. $NaNO_3$	Vol.-Gew.	Proz. $NaNO_3$
1,0065	1	1,1904	26
1,0131	2	1,1987	27
1,0197	3	1,2070	28
1,0264	4	1,2154	29
1,0332	5	1,2239	30
1,0399	6	1,2325	31
1,0468	7	1,2412	32
1,0537	8	1,2500	33
1,0606	9	1,2589	34
1,0676	10	1,2679	35
1,0746	11	1,2770	36
1,0817	12	1,2863	37
1,0899	13	1,2958	38
1,0962	14	1,3055	39
1,1035	15	1,3155	40
1,1109	16	1,3255	41
1,1184	17	1,3355	42
1,1260	18	1,3456	43
1,1338	19	1,3557	44
1,1418	20	1,3659	45
1,1498	21	1,3761	46
1,1578	22	1,3864	47
1,1659	23	1,3968	48
1,1740	24	1,4074	49
1,1822	25	1,4180	50

Beim Glühen von Natriumnitrat entstehen Natriumnitrit und Sauerstoff. Bei stärkerem Glühen bilden sich Stickstoff Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Geschmolzener Salpeter wirkt auf organische Stoffe, wie Holz, Stroh usw. heftig oxydierend. Schwefel oder Phosphor entzünden sich darin. Metalle, (z. B. Blei) reduzieren Natriumnitrat zu Natriumnitrit unter Bildung von Metalloxyden. Mit Natriumthiosulfat findet beim Erhitzen Explosion statt. In Mischung mit brennbaren Körpern tritt Verpuffung ein. Die wäßrige Lösung von Natriumnitrat setzt sich mit Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumkarbonat, oder Kaliumsulfat zu den entsprechenden Natriumsalzen und Ammonium- bzw. Kaliumnitrat um. Mit starken Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, findet Zersetzung des Salpeters zu Natriumbisulfat und Salpetersäure statt.

Verwendung: Natriumnitrat wird als Chilesalpeter in großen Mengen verbraucht in der Landwirtschaft als Düngemittel, dann zur Herstellung von Salpetersäure und Natriumbisulfat, bzw. Polysulfat durch Erhitzen von Salpeter mit Schwefelsäure von 60° oder 66° Bé in gußeisernen Retorten; zur Herstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren, von Natriumnitrit durch Schmelzen von Salpeter und Eintragen von metallischem Blei bei einer Temperatur von etwa 400—500° C, oder durch Schmelzen von Salpeter mit Bariumsulfit. Die erkaltete Schmelze wird ausausgelaugt und die gereinigte Lauge auf 40—45° Bé eingedampft. Salpeter wird ferner verwendet zur Herstellung von Mennige, von Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat durch Umsetzung von Salpeter mit Ammoniumchlorid, bzw. Kaliumchlorid. Er dient zum Reinigen von Ätznatron, als Entfärbungsmittel bei der Herstellung von Glas, wobei er durch Aufschäumen mechanisch reinigend und zugleich oxydierend wirkt. Als Feuerlöschmittel dient ein Gemisch von 16 T. Salpeter, 8 T. Schwefel und 1 T. Kohle: es entwickelt sich schweflige Säure, die das Feuer zum Erlöschen bringt. Salpeter findet weiter Anwendung in der Farbstoffindustrie und in der Sprengstoffindustrie zur Herstellung von Sprengstoffen: Karbonit besteht aus 25% Nitroglyzerin, 40,5% Holzmehl, 34% Natronsalpeter und 0,5% Soda. Rhexit aus 64% Nitroglyzerin, 18% Natronsalpeter, 7% Holzmehl und 11% Holzmoder. Hercules powder aus 40% Nitroglyzerin, 12% Holzstoff, 46% Natronsalpeter, 1% Kochsalz und 1% Magnesiumkarbonat. Ein Gelatinedynamit hat z. B. folgende Zusammensetzung: 43,60% Nitroglyzerin, 1,8% Dinitrozellulose, 41,1% Natronsalpeter, 13,15% Holzmehl und 0,35% Soda. Salpeter dient auch zur Herstellung von Jagdpulvern und zum Pökeln von Fleisch.

Als Ersatz für Natronsalpeter für Düngemittelzwecke dienen Ammoniumsulfat, Kalksalpeter und Kalkstickstoff. Für die Herstellung von Salpetersäure geht man mehr und mehr vom Ammoniak aus, das man aus dem Luftstickstoff entweder mit Wasserstoff oder über Kalziumzyanamid erhält.

Das Hauptproduktionsgebiet des in großen Lagern natürlich vorkommenden Salpeters ist Chile. Die Salpeterproduktion von Chile und Peru betrug in den Jahren 1830—1907: 36 443 327 t im Werte von 1 112 728 765 Golddollars. Etwa $^2/_3$ dieser Produktion entfallen auf die Jahre 1897—1907 (Chem.-Ztg. 1908, 182).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellt auf ihrem Werk in Oppau und im Leunawerk bei Merseburg beträchtliche Mengen von künstlichem Salpeter her.

Ausfuhr von Natronsalpeter aus Südamerika (Z. angew. Ch. 1904, 311):

—	t	Jahresdurchschnitt t
1840—1844	73 232	14 646
1845—1849	94 806	18 961
1850—1854	149 960	29 922
1855—1859	259 394	51 879
1860—1864	327 034	65 407
1865—1869	487 324	97 465
1870—1874	1 095 628	219 125
1875—1879	1 365 418	273 083
1880—1884	2 220 926	444 185
1885—1889	3 318 520	663 704
1890—1894	4 813 670	962 734
1895	1 234 861	
1900	1 460 099	
1902	1 400 408	
1904	1 481 000	

Gewinnung, Verbrauch und Ausfuhr von Salpeter:

Jahr	Gewinnung t	Verbrauch t	Ausfuhr t
1905	1 754 605	1 636 138	1 650 363
1906	1 822 144	1 730 101	1 727 965
1907	1 846 036	1 738 680	1 656 085
1908	1 970 974	1 836 480	2 050 504

Der Salpeterverbrauch verteilte sich auf folgende Länder:

Jahr	Europa	Nordamerika Ostküste	Nordamerika Westküste	Andere Länder	Chile (eigener Bedarf)	Zusammen t
1904	1 177 110	253 585	39 699	35 074	1428	1 506 896
1905	1 261 263	282 042	39 754	51 840	1239	1 636 138
1906	1 313 401	341 554	33 339	40 390	1417	1 730 101
1907	1 317 623	329 461	43 618	46 442	1536	1 738 680
1908	1 456 961	291 543	34 896	52 367	713	1 836 480

Gewinnung von Chilesalpeter in spanischen Zentnern (Quintals) zu 46 kg:

Jahr	Gewinnung t	Ausfuhr t	Verbrauch t
1909	45 890 448	—	—
1910	53 595 983	—	—
1911	54 804 856	53 250 327	52 181 477
1912	56 214 140	54 197 439	54 990 104

Ausfuhr Chiles in Quintals zu 46 kg im Jahre 1912:

England	21 622 272
Deutschland	12 298 396
Nordamerika	10 541 317
Frankreich	2 366 945
Holland	2 146 650
Belgien	2 020 200
Ägypten	517 000
Japan	471 900
Sandwich-Inseln	437 896
Kapkolonie	307 990
Mittelmeerländer	225 200
Natal	249 118
Britisch-Kolumbien	212 300
Italien	202 300
Spanien	176 641
Australien	118 800
Mexiko	95 834
Peru	59 608
Chile	51 467
Ostindien	37 100
Kuba	26 400
Argentinien	6 810
China	3 339
Bolivien	856
Brasilien	440
Ekuador	330
Guatemala	330
Zusammen Quintals	54 197 439

Verbrauch von Salpeter in den einzelnen Ländern Europas:

	1907 t	1908 t	1911 t	1912 t	1911/12 —	1911/12 +
Deutschland	577 562	650 183	1 6154 100	1 9816 650		3 362 550
Frankreich	239 309	284 708	7359 975	7703 550		343 575
Belgien	174 147	217 091	6601 050	6732 225		131 175
Holland	143 962	128 579	3143 250	3981 425		788 175
England	86 809	81 318	2007 000	2196 450		189 450
Italien	44 373	47 621	1 165 050	967 950	197 100	—
Schottland	30 650	29 867	881 550	789 525	92 025	—
Österreich	6 475	8 062	114 750	154 575		39 825
Spanien	6 157	7 353	195 075	294 525		99 450
Schweden	5 682	2 179	51 525	112 950		61 425
Dänemark	2 497	—	74 700	104 850		30 150

Statistik über Ein- und Ausfuhr und Verbrauch von Salpeter.
a bedeutet Einfuhr, b = Ausfuhr, v = Verbrauch.

—		1900 t	1905 t	1906 t	1907 t	1908 t	1909 t
Deutschland	a	484 544	540 916	593 218	591 131	604 457	665 450
	b	14 158	20 531	22 099	22 715	23 800	28 018
	v	470 386	520 385	571 119	568 416	580 657	637 432
Frankreich	a	285 955	242 629	244 190	246 920	299 390	258 743
	b	5 949	15 875	9 359	4 994	5 606	3 709
	v	280 006	226 754	234 831	241 926	293 784	255 034
Belgien	a	153 318	202 241	175 180	174 400	247 723	231 173
	b	39 346	58 815	66 548	50 337	75 326	97 305
	v	113 972	143 426	114 632	124 063	172 397	133 868
Großbritannien	a	141 155	104 436	108 486	113 894	145 724	—
	b	—	6 694	4 723	6 529	10 662	—
	v	—	97 742	103 763	107 365	135 062	—
Italien	a	27 891	46 517	32 508	41 457	60 784	43 658
	b	199	424	200	210	60	464
	v	27 692	46 093	32 308	41 247	60 724	43 194
Österreich-Ungarn	a	54 559	66 740	49 862	57 023	69 722	80 533
	b	35	60	221	123	117	186
	v	54 524	66 680	49 641	56 900	69 605	80 347
Schweden	a	13 935	22 946	27 174	26 181	27 631	28 894
Dänemark	a	5 773	12 088	16 014	19 122	19 157	—
Vereinigte Staaten	a	184 247	282 229	373 986	342 073	330 090	—
	b	—	—	—	6936	7 895	—
	v	—	—	373 986	335 137	322 195	—

Der Verbrauch Deutschlands stellte sich vor dem Kriege auf etwa 750000 t jährlich, hiervon stammten etwa 35 000 t Salpeter aus Norwegen.

Deutschlands Außenhandel in Chilesalpeter nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	1000 t	Mill.M.	1000 t	Mill. M.
1906	590,9	121,1	21,5	4,5
1907	591,1	125,3	22,7	4,9
1908	604,5	116,66	23,8	4,71
1909	665,45	119,781	28,02	5,184
1910	749,94	133,490	27,02	4,864
1911	730,94	135,224	27,94	7,747
1912	812,898	178,838	27,43	5,810
1913	774,298	171,899	27,507	6,155

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Von Belgien 2437,9 t, von Chile 770268,4 t; ausgeführt wurden: Nach Dänemark 3157,9 t, nach Holland 1724,1 t, nach Österreich-Ungarn 11053,2 t, nach Rußland 8697,0 t, nach Schweden 1116,3 t, nach der Schweiz 612,3 t.

Preise: Salpeterpreise für 95%igen Salpeter in Liverpool für den englischen Zentner:

Jahr	Höchster Monatsdurchschnitt	Niedrigster Monatsdurchschnitt	Jahresdurchschnitt
1902	10s 7 d	8s 7 d	9s 4 d
1903	9s 10¾ d	9s 3 d	9s 6½ d
1904	11s — d	9s 9¼ d	10s 2½ d
1905	11s 2½ d	10s 2 d	10s 9½ d
1906	11s 9¾ d	10s 10 d	11s 4 d
1907	11s 6 d	10s — d	11s 2 d
1908	11s 3 d	9s 6 d	10s 2½ d
1909	10s 5¼ d	9s 3 d	9s 9 d
1910	9s 8 d	9s 2 d	9s 4½ d
1911	9s 8 d	9s 2 d	9s 10¾ d

		% kg M.
Natriumnitrat	roh, Chilesalpeter	19,50
„	raffin. krist.	41,00
„	chem. rein, krist. DAV	63,00
„	chem. rein Pulver	75,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik, Pommerensdorf bei Stettin; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Beit & Co., Hamburg; Gebrüder Borchers, Goslar; Chem. Fabrik in Billwärder, vorm. Hell & Sthamer A.-G., Hamburg; Chemische Fabriken Harburg-Staßfurt vorm. Thörl & Heidtmann A.-G., Harburg a. d. Elbe; Byk-Guldenwerke, Chem. Fabrik A.-G., Berlin; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Harburger Salpeterfabrik E. Eger, Harburg a. d. Elbe; Reimbold & Strick, Köln a. Rh.; Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost; Traine & Hellmers, Köln a. Rh.

Anlagen zur Herstellung von Natriumnitrat baut: Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. in Berlin NW 87, Köln-Bayenthal, Dessau I u. II.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.
Semper u. Michels, Die Salpeterindustrie (Berlin 1904).
Plagemann, Der Chilesalpeter (Berlin 1905).
v. Lepel, Die Bindung des atm. Stickstoffs (Greifswald 1903).

Ed. Schenk.

Natriumnitrit, salpetrigsaures Natrium, kurzweg Nitrit, lat.: natrium nitrosum; frz.: nitrite de soude; engl.: nitrite of soda.

Chemische Zusammensetzung: $NaNO_2$. Mol.-Gew. 69,06. Na_2O: 44,96%, N_2O_3: 55,04%. Schiefe vierseitige Prismen oder durchsichtige Rhomboeder von alkalischer Reaktion. An der Luft etwas zerfließlich. Schmp. 213°. In Wasser löslich. 6 Tle. Wasser lösen bei 15° C 5 T. Salz. In konz. Alkohol fast unlöslich. Die wäßrige Lösung nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und oxydiert sich allmählich zu Natriumnitrat. Mit Säuren, auch mit Kohlensäure wird aus dem Nitrit salpetrige Säure frei gemacht. Mit Ammoniumchlorid bilden sich Natriumchlorid und Stickstoff.

Verwendung: Natriumnitrit dient vornehmlich zur Gewinnung von salpetriger Säure zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Preise: Natriumnitrit

techn. (96—98%)	% kg M. 54,00
chem. rein, in Stängeln	1 kg M. 3,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Werke Guido Roth, G. m. b. H., Strehla a. d. Elbe; Chemische Fabrik Frei-Weinheim Dr. Hermann Bopp, Frei-Weinheim a. Rh.; E. de Haen, chem. Fabrik „List" in Seelze b. Hannover; Königswarter & Ebell, Linden b. Hannover; Kunheim & Co., Berlin NW, Dorotheenstraße 26.; Lehmann & Voß, Hamburg; Lindgens & Söhne, Mülheim a. Rh.; Gebrüder Rhodius, Burgbrohl a. Rh.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

Natriumperborat s. Desinfektionsmittel 37.
Natriumperkarbonat s. ebda. 38.
Natriumpermanganat s. ebda. 48.
Natriumperoxyd s. Natriumsuperoxyd.

Natriumphosphat, phosphorsaures Natrium, lat.: natrium phosphoricum, sal mirabile perlatum; frz.: phosphate de soude; engl.: phosphate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $Na_2HPO_4 . 12H_2O$, Mol.-Gew. 358,3. Na_2O: 17,33%, P_2O_5: 19,82%. Konstitutionswasser: 2,51%, Kristallwasser: 60,34%. Wasserhelle, monokline Säulen vom spez. Gew. 1,52. Schmp. 35° C. Spez. Wärme der Kristalle: 0,454. Bildungswärme 2NaOH (gel.) + H_3PO_4 (krist.) = + 50,05 kcal. Geschmack kühlend salzig. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer seideglänzenden, strahligen Masse. Das wasserfreie Salz bildet eine weiße Masse. Natriumphosphat ist in Wasser leicht löslich. Lösungswärme von Na_2HPO_4 = + 5,64 kcal, von $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ = — 22,83 kcal. 100 ccm Wasser lösen bei 15° C 5 g, bei 100° C 100 g wasserfreies Salz.

Dichte der Lösungen von Natriumphosphat in Wasser von 19° (Schiff.).

Vol.-Gew.	Proz. Na_2HPO_4	Proz. $Na_2HPO_4 . 12H_2O$
1,0083	0,794	2
1,0166	1,588	4
1,0250	2,382	6
1,0332	3,176	8
1,0418	3,970	10
1,0503	4,764	12

1 g Natriumphosphat löst sich bei 15,5° C in 298 ccm Alkohol von D = 0,941.

Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Sie absorbiert reichlich Kohlensäure unter Bildung von Mononatriumorthophosphat und Natriumbikarbonat. Auch durch Zusatz anderer Säuren wird dem Natriumorthophosphat ein Atom Natrium unter Bildung von Mononatriumphosphat entzogen. Die wäßrige Lösung wirkt in Siedehitze auf gewisse Salze, z. B. Ammoniumchlorid zersetzend ein. Beim Auflösen von 5 T. Natriumphosphat und 2 T. Diammoniumphosphat in heißem Wasser und Kristallisierenlassen erhält man große, durchsichtige monokline Kristalle von Mononatriummonoammoniumorthophosphat, Phosphorsalz, $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$. Dieses Salz schmilzt leicht unter Abgabe von Ammoniak und unter Bildung von Natriummetaphosphat, $NaPO_3$. Dieses ist leicht imstande, in der Schmelzhitze unter Bildung von Orthophosphat Metalloxyde zu lösen, wodurch eine glatte Metalloberfläche erhalten wird.

Verwendung: Natriumphosphat dient als 5—8° Bé starke Lösung in Verbindung mit Zinnchlorid und Wasserglas zum Beschweren von Seide, ferner dient es zum Färben von Baumwolle ohne Beizen (substantives Baumwollfärben) und als neutrales Füllmittel mit antiseptischer Wirkung zu Seifen (10%iger Zusatz). Natriumphosphat dient an Stelle von Borax oder Borsäure zur Herstellung von Glas, ferner in der Türkischrotfärberei.

Preise: Natriumphosphat

raffin. krist.	% kg M.	20,00
entwässert	% „ „	61,00
doppelt raffin. krist.	% „ „	25,00
chem. rein DAV	% „ „	38,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chemische Fabrik Ahlden M. Weiß, Hudemühlen, Station Riethagen; Chemische Fabrik Bernburg Dr. H. Wagner & Co., Bernburg; Chemische Werke vorm. H. u. E. Albert, Biebrich a. Rh.; Gebrüder Giulini G. m. b. H., Ludwigshafen; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze b. Hannover; Dr. Hauser & Co in Köln a. Rh., Gereonshaus; Lehmann & Voß, Hamburg; Dr. L. C. Marquardt, Beuel b. Bonn; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

Natriumselenit, selenigsaures Natrium, frz.: selenite de soude; engl.: selenite of soda.

Chemische Zusammensetzumg: Na_2SeO_3. Mol.-Gew. 173,4. Na_2O: 35,76%, SeO_2: 64,24%.

Kleine luftbeständige Kristalle, die sich beim Schmelzen wie Borax verhalten. In Wasser löslich. Unlöslich in Alkohol.

Verwendung: Natriumselenit dient ähnlich wie Selen zum Violettfärben von Glas, hauptsächlich aber zum Entfärben von grünlichem Glas.

Preise: Natriumselenit (45%) für Glasindustrie kg M. 20,00.

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf b. Stettin; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chemische Werke Dr. Schuster u. Wilhelmy A.-G., Reichenbach (O.-L.); E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze b. Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.

Ed. Schenk.

Natriumsilikat, Natronwasserglas, Wasserglas.

Chemische Zusammensetzung: Na_2SiO_3. Mol.-Gew. 122,50. Na_2O: 50,69 %, SiO_2: 49,31 % für Wasserglas: $Na_2Si_4O_9$. Die Zusammensetzung eines technischen Wasserglases ist z. B. Na_2O: 24,3 % $(AlFe)_2O_3$: 2,3 %, SiO_2: 73,4 %

Glasige durchsichtige, farblose Masse, die in heißem Wasser bei etwa 6—8 atm Dampfdruck löslich ist. Schwer löslich in Alkohol. Dampft man die wäßrige Lösung des Wasserglases zur Trockne ein, so ist es nicht mehr völlig in Wasser löslich. Es hinterbleibt ein aus Kieselsäure bestehender Rückstand.

Setzt man zu einer Wasserglaslösung eine Mineralsäure, z. B. Salzsäure hinzu, so scheidet sich eine sehr voluminöse Gallerte aus, die wahrscheinlich aus Orthokieselsäure, H_4SiO_4, besteht.

Verwendung: Wasserglas dient als Flammenschutzmittel für Holz, Leinwand, Papier; mit Kreide, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Lavamehl, Schwerspat zur Herstellung von Kitten, auch säurefeste und für Kitte unter Wasser (s. Kitte 15). Mit Sand, Zement, Kreide, Kalk, Magnesia für künstliche Steine, auch zum Tränken von Sandsteinen, in chemischen Fabriken zum Mauern von säurefesten Auskleidungen von Kanälen und Kaminen. In der Emaillierindustrie wird Wasserglas (Zusatz bis zu 0,5 %) als Stellmittel für die Emailmasse verwendet. In der Wandmalerei bei der sog. Stereochromie wird der Kalkputz zunächst mit Phosphorsäure aufgeschlossen und mit Wasserglaslösung imprägniert. Auf die so vorbereitete Fläche wird mit alkalibeständigen Farben gemalt und die Malerei zum Schlusse mit Fixierwasserglaslösung bespritzt. Nach einigen Tagen werden die Alkalisalze mit Alkohol weggewaschen. Bei der Keimschen Mineralmalerei wird der Malgrund (Unter- und Malgrund bestehen aus hydraulischen Bindemitteln, Quarz-Marmorsand und Bariumkarbonat) mit Kieselfluorwasserstoffsäure aufgeschlossen. Die Farben werden, gemischt mit Tonerde- und Kieselsäurehydrat, Bariumkarbonat und anderen Zusätzen, in Wasser angemacht, aufgetragen. Die Schicht wird mit einer ammoniakalischen Wasserglaslösung fixiert, dann mit Ammoniumsulfatlösung zur Erzeugung von Bariumsulfat und teilweisen Fällung der Kieselsäure behandelt. Wasserglas wird weiter verwendet zum Beschweren von Seide, zum Reinigen von pflanzlichen Fetten zwecks Entfernung der freien Fettsäuren, zum Reinigen von Wasser, da es die Kalzium- und Magnesiumsalze als flockige Niederschläge zur Abscheidung bringt; als Düngemittel für die Kultur kieselsäurereicher Nutzpflanzen wie Mais und Zerealien (s. Witt). In der Färberei und Bleicherei dient Wasserglas zum Waschen und Beizen der Faser. Man verwendet es als Konservierungsmittel, z. B. zum Haltbarmachen von Eiern (1 l 35%ige Wasserglaslösung auf 10 l Wasser oder 250 g Wasserglas auf 750 T. Wasser (Heiduschka, Pharm.-Ztg. 62, 328 (1917), zur Imitation von Meerschaum. Die größte Anwendung findet Wasserglas wohl in der Seifenindustrie zum Füllen von Seifen und zur Herstellung von besonderen Seifensorten (Natronwasserglasseife, Schmierseife); ferner in der Papierfabrikation zum Leimen von Papier (Harzleimwasserglas) und zur Herstellung von Schwefelnatriumwasserglas (einer Verbindung von Natriumsulfid mit Wasserglas), das gleichfalls in der Papierfabrikation Verwendung findet. Wasserglas dient zur Herstellung von Wasserglasfarben, von Kaseinwasserglas (frischer Käse in Wasserglas gelöst) zu Anstrichen. Äthersilikat ist ein durch Äther gereinigtes Wasserglas in fester Form. Wasserglas findet ferner Verwendung zum Verseifen von Fetten und zur Herstellung von festem Petroleum nach DRP 151594. Wasserglaskomposition für die Herstellung von Waschpulvern besteht aus etwa 47% Natronwasserglas, 50 % eisenfreiem, kalziniertem Natrumsulfat und 3 % Kalilauge als Schaummittel.

Deutschlands Außenhandel in Wasserglas (Kali- und Natronwasserglas) nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
—	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	112	6	11 558	607
1906	135	7	11 885	625
1907	170	9	12 627	663
1908	117	6	11 825	651
1909	68	4	12 964	712
1910	88	5	13 481	741
1911	156	8	14 570	952
1912	196	11	14 954	1020
1913	94	5	15 543	927

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Aus Großbritannien 60,2 t, aus der Schweiz 9,6 t. Ausgeführt wurden: Nach Italien 3077,6 t, nach Holland 4590,8 t, nach der Schweiz 2313,4 t.

Preise: Natronwasserglas

Lösung (38—40° Bé)	% kg	M.	9,00
Lösung (50—55° Bé)	% „	„	15,00
in Stücken	% „	„	14,00

Bezugsquellen: von Baerle & Co., G. m. b. H.

Worms a. Rh.; Chemische Fabrik Silizium, G. m. b. H., Frankfurt a. M.; Chemische Werke vorm. P. Römer & Co. A.G. Nienburg (Saale); Henkel & Co., Düsseldorf; Gebrüder Klug, Dehnitz-Wurzen (Sachsen); Rheinische Glashütten-Aktiengesellschaft, Köln-Ehrenfeld; Rheinische Wasserglasfabriken G. m. b. H., Rheingönnheim-Ludwigshafen a. Rh. Wasserglaskomposition: Vereinigte chemische Werke Augsburg-Mannheim, Zweigniederlassung Mannheim.

Anlagen zur Herstellung von Wasserglas bauen: Willy Manger, Dresden 30; Poetter, G. m. b. H., Düsseldorf.

Literatur:

Ludwig Bernhard, Das Wasserglas, seine Darstellung und Anwendung, Frankfurt a.M. 1893.

Krätzer, Wasserglas und Infusorienerde, 2. Aufl. Wien, 1907.

Ed. Schenk.

Natriumstannat, zinnsaures Natron, Präpariersalz; lat.: natrium stannicum; frz.: stannate de soude; engl. stannate of soda. *Chem. Zus.:* $Na_2SnO_3.3H_2O$. Mol.-Gew. 266,7. Na_2O:24,90%, SnO_2: 60,64% (Sn: 47,90%), H_2O: 14,46%. Farblose Kristalle. Das Kristallwasser entweicht erst beim Erhitzen auf 140° C. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem Wasser. 100 T. Wasser lösen bei 0° 67,4 T., bei 20° 61,3 T. Stannat. Durch vorsichtigen Zusatz von verdunnten Säuren oder durch Kohlensaure oder Bikarbonat wird aus der wässrigen Lösung Zinnoxydhydrat ausgeschieden. Gewöhnl. Verunreinigungen: Kochsalz, Ätznatron, Soda, Blei, Antimon.

Gewöhnlich kommt Natriumstannat in kalzinierter Form in den Handel.

Verwendung: Natriumstannat wird verwendet in der Färberei und Druckerei als Beizmittel. Beim Beizen von Wolle und Baumwolle werden die zu färbenden Stoffe mit einer Lösung von Präpariersalz durchtränkt. Bei schnellem Durchziehen durch verdünnte Schwefelsäure scheidet sich Zinnoxydhydrat ab, das mit den Farbstoffen unlösliche Farblacke bildet. Zum Unverbrennlichmachen von Stoffen durch Tränkung mit einer Lösung von 22° Bé, Trocknen und Behandeln mit 16° Bé starker Zinkazetatlösung (DRP 150465). Zur Herstellung von Zinnoxyd und zinnsaurem Kalk für die Emaillierindustrie.

Preis: Präpariersalz % kg M. 43/44% SnO_2 . . 245,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, Dr. von Rad, Pfersee bei Augsburg; Chemische Werke Schuster u. Wilhelmy AG., Reichenbach (O.-L.); Th. Goldschmidt, chem. Fabrik u. Zinnhütte AG., Essen-Ruhr; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 4, 1.

Ed. Schenk.

Natriumsulfat, schwefelsaures Natrium, Sulfat, Glaubersalz, lat.: natrium sulfuricum, sal mirabile Glauberi; frz.: sulfate de soude; engl.: sulphate of soda. *Chemische Zusammensetzung:* Na_2SO_4. Mol.-Gew. 142,16. Na_2O: 43,68%, SO_3: 56,32%, für Glaubersalz $Na_2SO_4.10H_2O$: Mol.-Gew. 322,32, Na_2O: 19,27%, SO_3: 24,84%, H_2O: 55,89%.

In wasserfreiem Zustande kristallisiert Natriumsulfat in rhombischen Kristallen von bitter salzigem Geschmack. Spez. Gew. 2,655. Schmp. 843° C. An der Luft ist Natriumsulfat etwas hygroskopisch. Bildungswärme) für Na_2SO_4 aus Na_2O (gel.) + SO_3 (gel. = + 31,38 kcal. Elektrisches Leitvermögen (bezogen auf Quecksilber = 1): 3680,10^{-8}. Spez. Wärme 0,2293. Bei der Aufnahme von 10 Mol. Wasser zu $Na_2SO_4.10H_2O$ werden 19,22 kcal frei.

Natriumsulfat ist in Wasser unter Wärmeentwicklung löslich. Lösungswärme von Na_2SO_4: + 0,46 kcal. Lösungswärme von $Na_2SO_4.10H_2O$: — 18,76 kcal.

(Tabellen s. S. 615.)

Siedetemperaturen von wäßrigen Lösungen von Natriumsulfat:

Siedetemp.	g Na_2SO_4 in 100 g Wasser	Siedetemp.	g Na_2SO_4 in 100 g Wasser
100	0	102	33,0
100,5	9,5	102,5	39,0
101,0	18,0	103,0	44,5
101,5	26,0	103,2	46,7

Natriumsulfat ist in Alkohol schwer löslich.

100 Teile Alkohol von 10 Gew.-Proz. lösen bei 15° C: 14,35 Teile Na_2SO_4, $10H_2O$.
100 „ „ „ 20 „ „ „ 15° C: 5,6 „ „ , „
100 „ „ „ 40 „ „ „ 15° C: 1,3 „ „ , „

Löslichkeit von Natriumsulfat in 100 T. Wasser (Löwel):

Temperatur	Wasserfreies Salz		Kristalle mit 10 Mol. H_2O		Kristalle mit 7 Mol. H_2O		
	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 . 10H_2O$	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 . 10H_2O$	Na_2SO_4	Na_2SO_4 $10H_2O$	$Na_2SO_4 . 7H_2O$
0	—	—	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
10	—	—	9,00	23,07	30,49	78,90	112,73
15	—	—	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
18	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
20	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
25	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
26	51,31	333,06	30,00	109,81	59,97	202,61	411,45
30	50,37	316,19	40,00	184,09	—	—	—
33	49,71	305,06	50,76	323,13	—	—	—
34	49,53	302,07	55,00	412,22	—	—	—
40,15	48,78	290,00	—	—	—	—	—
45,04	47,81	275,34	—	—	—	—	—
50,40	46,82	261,36	—	—	—	—	—
59,79	45,42	242,89	—	—	—	—	—
70,61	44,35	229,87	—	—	—	—	—
84,42	42,96	213,98	—	—	—	—	—
103,17	42,65	210,67	—	—	—	—	—

Volum-Gew. und Gehalt von wäßrigen Natriumsulfatlösungen bei 19° C (Schiff.):

Vol.-Gew.	Proz. $Na_2SO_4 . 10H_2O$	Proz. Na_2SO_4
1,0040	1	0,441
1,0079	2	0,881
1,0118	3	1,323
1,0158	4	1,764
1,0198	5	2,205
1,0238	6	2,645
1,0278	7	3,087
1,0318	8	3,528
1,0358	9	3,969
1,0398	10	4,410
1,0439	11	4,851
1,0479	12	5,292
1,0520	13	5,373
1,0560	14	6,174
1,0601	15	6,615
1,0642	16	7,056
1,0683	17	7,497
1,0725	18	7,938
1,0766	19	8,379
1,0807	20	8,820
1,0849	21	9,261
1,0890	22	9,702
1,0931	23	10,143
1,0973	24	10,584
1,1015	25	11,025
1,1057	26	11,466
1,1100	27	11,907
1,1142	28	12,348
1,1184	29	12,789
1,1226	30	13,230

Volum-Gew. und Gehalt von wäßrigen Natriumsulfatlösungen bei 15°C (Gerlach):

Proz.	Vol.-Gew. Na_2SO_4	Vol.-Gew. $Na_2SO_4 . 10H_2O$
1	1,0091	1,004
2	1,0182	1,008
3	1,0274	1,013
4	1,0365	1,016
5	1,0457	1,020
6	1,0550	1,024
7	1,0644	1,028
8	1,0737	1,032
9	1,0832	1,036
10	1,0927	1,040
11	1,1025	1,044
12	—	1,047
13	—	1,052
14	—	1,056
15	—	1,060
16	—	1,064
17	—	1,069
18	—	1,073
19	—	1,077
20	—	1,082
21	—	1,086
22	—	1,090
23	—	1,094
24	—	1,098
25	—	1,103
26	—	1,107
27	—	1,111
28	—	1,116
29	—	1,120
30	—	1,125

1 g Natriumsulfat löst sich bei 15,5° C in 81,2 ccm Alkohol von D = 0,941.

Aus der wäßrigen Lösung von Natriumsulfat kristallisiert über 33° C das wasserfreie Salz aus. Unter dieser Temperatur kristallisiert aus der wäßrigen Lösung Glaubersalz, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, in großen monoklinen Kristallen vom spez. Gew.

1,148 aus. Die Lösung dehnt sich hierbei um so stärker aus, je verdünnter sie ist. An der Luft verwittern die Kristalle, wobei sie allmählich alles Kristallwasser verlieren. Bei 34° C schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser, wobei sich wasserfreies Natriumsulfat ausscheidet. Ein Teil des Natriumsulfats bleibt dabei im Kristallwasser gelöst. Aus der kaltgesättigten Lösung von Natriumsulfat in Wasser wird durch Alkohol Glaubersalz gefällt.

Natriumsulfat wird beim Glühen mit Kohle zu Natriummonosulfid reduziert, ebenso durch Kohlenoxyd. Mit Kohle und Kieselsaure (Quarz oder Kieselgur) erhitzt, entsteht Natriumsilikat (Wasserglas). Natriumsulfat kann durch Überleiten von Chlorwasserstoffgas bei höherer Temperatur vollständig in Kochsalz umgewandelt werden.

Verunreinigungen: Kochsalz, Eisen, Tonerde, Arsen, Natriumbisulfat.

Verwendung: Natriumsulfat wasserfrei dient zur Herstellung von Glaubersalz, von Soda nach dem Verfahren von Leblanc, von Glas, von Sulfatwasserglas, von Natriummonosulfid, Natriumsulfhydrat und Antichlor. Sulfatultramarin erhält man durch Glühen von 100 T. Kaolin, 80 T. kalz. Natriumsulfat, 17 T. Kohle und 10 T. Schwefel. Nach dem Auswaschen des Glühproduktes wird blau gebrannt. Beim Glühen von Natriumsulfat mit Eisen entsteht Natriumferrat neben schwefliger Saure. Das Natriumferrat wird durch Wasser in Ferroferrioxyd (Fe_3O_4) und Ätznatron zerlegt.

Natriumsulfat dient ferner zur Herstellung von Barytweiß durch Fällung einer Natriumsulfatlösung mit Bariumsulfidlösung; von Natriumpersulfat durch Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung unter Kühlung, wobei die Elektroden durch ein poröses Diaphragma getrennt sind.

Kristallisiert wird Natriumsulfat (Glaubersalz) verwendet für Kältemischungen, in der Medizin als Arzneimittel, zur Herstellung von „Karlsbader Salz“: 45 T. getrocknetes Natriumsulfat, 2 T. Kaliumsulfat, 18 T. Kochsalz und 36 T. Natriumbikarbonat. In der Seifenindustrie als Füllstoff für Seifen und Waschmittel. In der Färberei dient Natriumsulfat (Glaubersalz mit Kochsalz) zum Direktfärben von pflanzlichen und tierischen Fasern mit Azofarbstoffen, zum Färben mit Säurefarbstoffen, basischen und substantiven Farbstoffen, z. B. Zusatz von 10—20% Glaubersalz, 1—4% Schwefelsäure von 60° Bé oder entsprechend 5—10%igem Zusatz von Weinsteinpräparat (Natriumbisulfat) zum Bad.

Erzeugnng von Glaubersalz in Deutschland:

Jahr	Menge in t	Wert in 1000 M.
1895	71 410	1628
1900	90 368	2655
1905	68 454	1893
1907	80 347	2299
1908	72 667	1996

Deutschlands Außenhandel in Natriumsulfat und Natriumbisulfat nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in t	Wert in 1000 M.	Menge in t	Wert in 1000 M.
1905	4 752	143	48 470	1454
1906	6 818	244	50 533	1516
1907	10 446	311	69 232	2067
1908	4 404	132	78 519	2355
1909	9 023	276	74 529	2235
1910	9 302	279	90 310	2709
1911	5 976	179	89 110	3134
1912	5 609	168	85 372	3177
1913	10 074	353	83 239	3129

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Von Norwegen: 1805,2 t, von Österreich-Ungarn: 2337,7 t; ausgeführt wurden: nach Belgien: 43 023,9 t, Holland 5473,3 t; Österreich-Ungarn: 12 705,5 t, Rußland 2588,8 t, Finnland 4027,4 t, Schweden 4824,3 t.

Preise: Natriumsulfat

	% kg M.
roh	4,50—5,50
gereinigt, krist.	6,50—7,00
chem. rein krist., D. A. V.	16,00
chem. rein, geschmolzen	2,60
chem. rein, Pulver	3,50

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf b. Stettin; Aktiengesellschaft für chemische Industrie, Gelsenkirchen-Schalke (Westfalen); Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chem. Fabrik vorm. Moritz Milch & Co., Zweigniederlassung Oranienburg; Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G., Grünau (Mark); Chemische Fabrik Kalk, G. m. b. H., Köln a. Rh.; Chemische Fabrik Rhenania A.-G., Aachen; Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen (Niederrhein); Chemische Werke vorm. H. & E. Albert, Biebrich a. Rh.; Concordia, che-

mische Fabrik auf Aktien, Staßfurt-Leopoldshall; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Th. Goldschmidt A.-G., Zweigniederlassung Mannheim-Rheinau (kalziniert und kristallisiert); Grünberger Kristallsoda- und Glaubersalzfabrik R. Lorenz, Grünberg (Schlesien); Harkortsche Bergwerke und chemische Fabriken zu Schwelm-Harkorten A.-G., Gotha; Kunheim & Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; Verein chemischer Fabriken, Mannheim.

Literatur:

Dammer, Chem. Technol. der Neuzeit, Bd. 1.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, frz.: sulfhydrate de soude; engl.: sulphhydrate of soda.

Chemische Zusammensetzung: NaSH. Mol.-Gew. 56,12. Na_2S: 69,64 %, H_2S: 30,36 %.

Farblose Lösung, aus welcher sich farblose Kristalle von NaSH abscheiden. Die Kristalle sind in Alkohol löslich. Bildungswärme Na_2S (wasserfrei) + H_2S (gasf.) = 2NaSH (wasserfrei) + 9,3 kcal, Reaktionswärme: 2NaOH (fest) + $2H_2S$ (gasf.) = 2NaSH + $2H_2O$ (gasf.) + 16,3 kcal; Hydratationswärme: NaSH (wasserfrei) + $2H_2O$ (flüssig) = 2NaSH. $2H_2O$ + 5,93 kcal. Lösungswärme von NaSH in Wasser: + 4,4 kcal.

Die wäßrige Lösung ist sehr zersetzlich; sie oxydiert sich sehr leicht und wirkt daher als starkes Reduktionsmittel. Beim Kochen verliert die Lösung die Hälfte ihres Schwefelwasserstoffs und es hinterbleibt beim Erkalten wasserhaltiges Schwefelnatrium. Säuren entwickeln aus der Lösung Schwefelwasserstoff.

Verwendung: Natriumsulfhydrat dient hauptsächlich zum Denitrieren von Nitrozellulose— Kunstseide. Hierbei wird meist eine 10% Natriumsulfhydratlösung angewandt. Auch an Stelle von Ätzalkalien kann es zum Verseifen von Fetten dienen, wobei auf 20 000 kg Seife etwa 500 cbm Schwefelwasserstoff entstehen (Dingl. Journ. 173, 450).

Preise: Natriumsulfhydrat, flüssig, 30° Bé % kg M. 48,00.

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Bettenhausen, G. m. b. H., Bettenhausen b. Kassel; Th. Goldschmidt A.-G., chem. Fabrik u. Zinnhütte, Zweigniederlassung Mannheim-Rheinau; Harkortsche Bergwerke und chemische Fabriken zu Schwelm u. Harkorten A.-G., Gotha; Lehmann & Voß, Hamburg; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumsulfid, Schwefelnatrium; lat.: natrium sulfuratum; frz.: sulfure de sodium; engl.: sulphide of sodium.

Chemische Zusammensetzung: Na_2S, Mol.-Gew. 78,16. Na: 58,98 % (Na_2O: 79,45 %). S: 41,02 %. Farblose bis rötliche, sehr hygroskopische Masse, die an der Luft durch teilweise Verwandlung in Polysulfide sich gelb färbt. Beim Erhitzen wird es wieder weiß. In Wasser sehr leicht löslich. Lösungswärme + 7,5 kcal. Neutralisationswärme H_2S (gel.) und 2NaOH (gel.) = + 7,8 kcal. $2H_2S$ (gel.) und 2NaOH (gel.) = + 15,85 kcal.

Aus der waßrigen Lösung kristallisieren große, farblose oder schwach rötlich gefärbte Kristalle von der Zusammensetzung $Na_2S.9H_2O$. Mol.-Gew. 240,2. Na: 19,19 %, S: 13,36 %, H_2O: 67,45 %. Spez. Gew. 2,471. Geschmack ätzend alkalisch und bitter. Lösungswärme von $Na_2S.9H_2O$ in Wasser: — 8,38 kcal. Beim Erhitzen hinterbleibt unter Entweichen des Kristallwassers Natriumsulfid. An der Luft oxydieren sich die Kristalle und die wäßrige Lösung unter Sauerstoffaufnahme sehr leicht zu Natriumsulfat und Natriumthiosulfat, wobei freies Natron entsteht. Kaliumpermanganat oxydiert vollständig zu Natriumsulfat. Mit Säuren entstehen die entsprechenden Natriumsalze, wobei Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird. Auch Natriumbikarbonat treibt Schwefelwasserstoff aus. Mit Kalziumkarbonat entstehen Natriumkarbonat und Kalziumsulfid.

Das wasserfreie Natriumsulfid, Mol.-Gew. 78,16, Na: 58,98 %, S: 41,02 %. Bildet in reinem Zustande eine farblose, hygroskopische Masse, die sich an der Luft durch teilweise Umwandlung in Polysulfide gelb färbt. In der Hitze wird es wieder weiß. Natriumsulfid ist in Wasser sehr leicht löslich. Lösungswärme des wasserfreien Salzes: + 7,5 kcal.

Dichte der Lösungen von Na_2S in Wasser bei 18,4° C (Bock):

Proz. Na_2S	Vol.-Gew.	Proz. Na_2S	Vol.-Gew.
2,02	1,0212	14,02	1,1583
5,03	1,0557	16,12	1,1810
9,64	1,1102	18,15	1,2158

Verwendung: Natriumsulfid dient hauptsächlich in der Gerberei zum Enthaaren

von Häuten: auf 1 kg Grünhaut 10 g Schwefelnatrium (W. Eitner, Der Gerber, 1905, 349). Zur Herstellung des Schwödebreies verwendet man 1 kg Schwefelnatrium in 5 L Wasser und 3 kg Kalk, in 15 L Wasser gelöscht und verdünnt. Die Enthaarung dauert etwa 4 Stunden. Zur Beschleunigung der Enthaarung setzt man der heißen Lösung noch gemahlenen roten Arsenik zu. Schwefelnatrium dient auch zum Enthärten von Wasser beim Weichen von grünen Häuten (Zusatz von 1—3‰ sog. Anschärfungsmittel). Beim Äscherprozeß verwendet man auf 1 kg Hautgewicht 0,1—0,5% Schwefelnatrium. Natriumsulfid dient ferner zum Färben von Metallen, indem man diese leicht verkupfert, dann in eine 1%ige Natriumsulfidlösung hängt, dann mit kochendem Wasser behandelt, hierauf trocknet und mit Leder poliert. Zur Herstellung von Antimon löst man nach Borchers Antimonerze in Natriumsulfidlosung und elektrolysiert die gebildete Natriumsulfantimoniatlösung. Eine sehr wichtige Anwendung findet Schwefelnatrium bei der Herstellung der Schwefelfarbstoffe und bei der Farberei (s. Teerfarbstoffe).

Als Ersatz für Schwefelnatrium dienen Kalziumsulfid und Kalziumsulfhydrat.

Deutschlands Außenhandel: in Kalium- und Natriumsulfid nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M
1905	309	39	6569	887
1906	515	65	6730	917
1907	335	42	8103	1215
1908	337	46	6519	1046
1909	563	76	7600	1215
1910	599	81	8679	1172
1911	598	81	7837	1130
1912	570	80	7614	1137
1913	522	73	9226	1396

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Von Belgien 273,7 t, von Österreich-Ungarn 181,8 t; ausgeführt wurden: nach Italien 813,5 t, nach Rußland 1389,7 t, nach der Schweiz 1495,6 t, nach China 588,7 t.

Preise: Schwefelnatrium

techn. krist., für Gerberei	% kg	M.	13,00
techn. konz., geschmolzen	%	„ „	23,00
techn. Pulver, grob	%	„ „	40,00
chem. rein, krist.	%	„ „	120,00
chem rein, geschmolzen	1	„ „	2,50

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf b. Stettin; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabriken Harburg-Staßfurt, vorm. Thörl & Heidtmann A.-G., Staßfurt; Concordia, chemische Fabrik auf Aktien, Staßfurt-Leopoldshall; Th. Goldschmidt A.-G., chem. Fabrik u. Zinnhütte, Zweigniederlassung Mannheim-Rheinau; Harkortsche Bergwerke u. chemische Fabriken zu Schwelm u. Harkorten A.-G., Gotha; Kunheim & Co., Berlin NW, Dorotheenstraße 26; Norddeutsche chem. Fabrik Harburg, Harburg a. d. Elbe; Verein chemischer Fabriken, Mannheim.

Schwefelnatriumfeinschmelzöfen baut: Ingenieur Zahn, Technisches Bureau, Berlin W 15.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 2.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumsulfit, schwefligsaures Natrium; lat.: natrium sulfurosum; frz.: sulfite de soude,; engl.: sulphite of soda.

Chemische Zusammensetzung: $Na_2SO_3 . 7H_2O$ Mol.-Gew. 252,2; Na_2O: 24,62%, SO_2: 25,42%, H_2O: 49,96%.

Wasserhelle monokline Prismen von schwefligem Geschmack und alkalischer Reaktion. Spez. Gew. 1,56. An der Luft werden die Kristalle trübe. Sie verlieren beim Erhitzen unter 150°, ohne zu schmelzen, alles Kristallwasser, über 150° schmelzen sie zu einer gelbroten Flüssigkeit, wobei sich Natriumsulfit in Natriumsulfid und Natriumsulfat zerlegt.

Bildungswärme aus den Elementen: + 261 kcal. Neutralisationswärme von SO_2 (gel.) + Na_2O (gel.) = Na_2SO_3 + 28,97 kcal.

Natriumsulfit ist in Wasser löslich. Lösungswärme von $Na_2SO_3.7H_2O$: — 11,1 kcal, von Na_2SO_3: + 1,25 kcal. Bei der Aufnahme von 7 Mol. Kristallwasser werden 1,35 kcal frei.

100 ccm Wasser lösen bei 15° C 24 g, bei 100° C 33 g wasserfreies Natriumsulfit.

Natriumsulfit ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Jodlösung wird sofort entfärbt, wobei Natriumsulfit zu Natriumsulfat oxydiert wird. Kaliumpermanganat oxydiert die alkalische Lösung zu Natriumsulfat unter Abscheidung von Braunstein.

Verwendung: Natriumsulfit wird verwendet als Konservierungsmittel für Fleisch, Zuckersäfte oder Wein. Auch wird es dem Eigelb, das in der Weißgerberei verwendet wird, zugesetzt. Natriumsulfit dient als schwaches Bleichmittel. In der Photographie wird Natriumsulfit zur Herstellung von Entwicklerlösungen verwendet. Auch zur Herstellung einer glasigen polier-

fähigen Masse für kunstgewerbliche und elektrotechnische Zwecke hat man Natriumsulfit vorgeschlagen. (Man erhitzt 100 T. Phenol mit 100 T. 40%igem Formaldehyd und 30 T. Natriumsulfit auf 130° C. Schwed. Pat. 40 994/07, Franz. Pat. 426 486.)

Deutscher Außenhandel in Natriumsulfit und Natriumbisulfit:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M
1905	236	21	5906	591
1906	550	50	3691	371
1907	164	15	2065	206
1908	148	13	2309	239
1909	375	34	3047	305
1910	194	17	2596	382
1911	98	9	3390	710

Preise: Natriumsulfit

techn. krist.	% kg	M.	20,00
Kristallmehl(Konservesalz)	% „	„	16,00
entwässert	% „	„	45,00
chem. rein, krist	% „	„	25,00
chem. rein, entwässert	% „	„	65,00

Bezugsquellen: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin SO 36; Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin NW. 36; Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G., Grünau b. Berlin; Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul b. Dresden; Chemische Fabrik Hoherlehme G. m. b. H., Werk Frankfurt a. O.; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen a. Rh.; E. de Haen, chemische Fabrik „List" in Seelze b. Hannover; Kunheim & Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; J. D. Riedel, A.-G., Berlin-Britz, Riedelstraße; Norddeutsche chemische Fabrik Harburg, Harburg a. d. Elbe.

Literatur:

Dammer, Chem. Technol. der Neuzeit, Bd. I.

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumsuperoxyd, Natriumperoxyd, lat: natrium peroxydatum; frz.: peroxide de sodium; engl.: peroxyde of sodium.

Chemische Zusammensetzung: Na_2O_2. Mol.-Gew. 78,0. Na_2O: 79,63%, O: 20,37%.

Rein weißes, bis schmutziggelbes Pulver, das beim Erhitzen vorübergehend gelb wird. An der Luft ist es langsam zerfließlich. Bildungswärme: Na_2 (fest) + O_2 (gasf.) = Na_2O_2 (fest) + 119,79 kcal. $Na_2O + O = Na_2O_2$ + 19,39 kcal.

Mit Wasser zersetzt sich Natriumsuperoxyd teilweise unter starker Erwärmung zu Natriumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd, das wiederum in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Natriumsuperoxyd ist ein starkes Oxydationsmittel. Mit Aluminiumpulver entzündet es sich bei längerer Berührung. Mit Stroh, Wolle, Baumwolle Sägemehl, Schwefel entstehen zuweilen Explosionen. Beim Erhitzen für sich findet keine Zersetzung statt. Beim Schmelzen von Natriumsuperoxyd mit Kiesen, Glanzen und Blenden werden diese leicht aufgeschlossen, wobei der Schwefel zu Sulfat oxydiert wird. Kohlenstoff wird zu Kohlensäure oxydiert. Kohlensäure und Kohlenoxyd werden unter Bildung von Soda absorbiert. Stickstoffoxydul und Stickoxyd bilden Natriumnitrat. Ammoniak wird unter Bildung von Natriumhydroxyd zu Stickstoff oxydiert. Aus Oxydulsalzen entstehen mit Natriumsuperoxyd Oxydsalze. Die Salze des Quecksilbers, Silbers und Goldes, sowie Permanganate werden unter Sauerstoffentwicklung durch Natriumsuperoxyd reduziert.

Verwendung: Natriumsuperoxyd dient zur Herstellung von reinem Sauerstoff durch Mischen mit etwas Nickel- oder Kupfersalz mit Wasser im Kippschen Apparate, von Kalziumsuperoxyd durch Umsetzung von Natriumsuperoxyd mit einem löslichen Kalziumsalz, von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol Merck), aus Natriumsuperoxyd und 20%iger Schwefelsäure und Destillation im Vakuum. Es dient ferner zum Reinigen von Trinkwasser (s. Desinfektionsmittel 35), zum Bleichen von Wolle, Seide, Stroh und Leder an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd oder Permanganat und Schwefelsäure. Man verwendet es gern in Verbindung mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, oder sauren Tartaraten und Zitraten. Mit Zucker gemischt, dient es als Thermophor zur Füllung des Zwischenraumes zwischen Konservengefäß und Mantel, da das Gemenge beim Anzünden unter Erwärmung des Inhalts abbrennt. Im Laboratorium dient es an Stelle von Alkali und Salpeter zur Ausführung von oxydierenden Schmelzen. Als Waschmittel für weiße Wäsche wurde es viel verwendet (z. B. „Ding an sich" von Königswarter und Ebell). Doch wird neuerdings davor gewarnt (vgl. Heermann, Chem. Ztg. 1918).

Preise: Natriumsuperoxyd

	% kg	M. 300,00
Pulver	% „ „	4,20
techn. rein	1 „ „	5,25 (1918)

Bezugsquellen: Elektrochemische Fabrik Natrium; G. m. b. H., Frankfurt a. M.; E. de Haen, chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden b. Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

Natriumthiosulfat s. Natriumhyposulfit.

Natriumwolframat, wolframsaures Natrium, lat.: natrium wolframicum; frz.: tungstate de soude; engl.: tungstate of soda.

Chemische Zusammensetzung: $Na_2WoO_4 . 2H_2O$. Mol.-Gew. 330,1. Na_2O: 18,79%. WoO_3: 70,30%, H_2O: 10,91%. Gemisch meist Natriumparawolframat $Na_{10}Wo_{12}O_{41} . 28H_2O$. — Na_2O: 8,93%, WoO_3: 80,18%, H_2O: 10,89%.

Perlglänzende, durchscheinende rhombische Kristalle vom spez. Gew. 3,2314, die an der Luft beständig sind.

Löslich in 4 T. kalten und 2 T. siedenden Wassers. Natriumwolframat wird schon durch schwache Säuren, wie Borsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, Oxalsäure oder Essigsäure zersetzt.

Verwendung: Natriumwolframat dient zur Herstellung von Wolframverbindungen, z. B. von Chromwolframat durch Fällung der Lösung von Natriumwolframat mit Chromchlorid. Ferner zur Herstellung von Wolframbronzen (goldgelb, rotgelb, purpurrot und blau), durch Eintragen von Zinn in geschmolzenes, saures Natriumwolframat (Wöhler u. Wright, Ann. 79 (1851), 244. Siehe auch Philipp, Ber. 15, 499 und Brunner, Dissert. Zürich 1903) oder man löst Wolframsäure in geschmolzenem Natriumwolframat auf und erhitzt mit trockenem Wasserstoff bei Rotglut (Wöhler, Poggend. Ann. II 350). Es dient ferner zur elektrolytischen Herstellung von Wolframpulver (J. Soc. Chem. Ind. 35, 1067 (1916), als Katalysator (2 T. Natriumwolframat und 1 T. Kaliumjodid) bei der Bereitung von Sauerstoffbädern aus Perboraten (DRP 269 852), in 20%iger Lösung mit 4% Natriumphosphat als Flammenschutzmittel; die mit dieser Lösung getränkten Gewebe entflammen nicht, sondern verglimmen nur langsam; zusammen mit Natriumphosphat als Feuerlöschpulver (Schwed. Pat. 17803/06). Als Appretur für Zeuge dient z. B. ein Gemenge von 5 T. Natriumwolframat, 10 T. Schwerspat und 20 T. Stärke oder 20 T. Natriumwolframat, 20 T. Borax und 60 T. Stärke in Wasser gekocht. In der Photographie findet Natriumwolframat Verwendung zur Herstellung von Tonfixierbädern. (F. Schmidt, Kompendium der Photographie, Leipzig, 11. Aufl. S. 240.)

Preise: Natriumwolframat

techn. (ca. 50%)	% kg	M. 330,00
rein, krist.	% „	„ 440,00
chem. rein, krist.	% „	„ 535,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chemische Fabrik Altherzberg, Alwin Nieske, Dresden-N. 8; Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul b. Dresden; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze b. Hannover; Königswarter & Ebell, Linden b. Hannover; Kunheim & Co., Berlin NW, Dorotheenstr. 26; E. Merck, Darmstadt; Wesenfeld, Dicke & Co., Barmen-Rittershausen.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 3, 1.

Ed. Schenk.

Natron s. Natriumhydrat.
Natronfeldspat s. Steine II, B, 7.
Natronöl s. Natriumhydroxyd.
Natronsalpeter s. Natriumnitrat.
Natronweißstein s. Kaliumnatriumtartrat.
Natronzellstoff s. Zellstoff.
Naturalbumin s. Eiweiß 2.
Navalbrass s. Legierungen I, b, 3.
Neapelgelb s. Farbstoffe I, 66; s. a. Bleinitrat.
Neapelgrün s. Farbstoffe I, 21.
Negativpapiere s. Photogr. Mat. F, II, 3.
Negrolin s. Desinfektionsmittel 102.
Neodidym s. Seltene Erden.
Neon s. Edelgase.
Nephelin s. Steine II, B, 9.
Nephelinit s. Steine II, J, 14.
Nephrit s. Steine I, 17; II, B, 17, c.
Neradol s. Gerbstoffe.
Nerolit s. Steine V, M.
Nesselfaser s. Textilien unter Brennesselfaser u. Ramie.
Netze s. Textilien C, I.
Netzöle s. Fette II, F.
Netztuch s. Textilien C, II, 6.
Neublau s. Farbstoffe I, 7; 54.
Neu-Dumonit s. Ammoniumnitrat.
Neugelb s. Farbstoffe I, 10; 20.
Neugrün s. Farbstoffe I, 51.
Neusilber s. Legierungen II, a.
Neusilberlote s. ebenda.

Neuweiß s. Farbstoffe I, 6; s. a. Bariumsulfat.
Neuwiederblau s. Farbstoffe I, 54.
Neuwiedergrün s. ebda. 51.
Newtons Metall s. Legierungen V, B, 1.
Nichrome s. Legierungen II, a.

Nickel, franz. u. engl.: nickel. Chemisches Element, Metall der Eisengruppe. Atomgewicht 58,68. Zeichen: Ni. Nickel ist in den meisten seiner Verbindungen zweiwertig. Kristallform regulär. Das technische Nickel ist verunreinigt durch andere Metalle, insbesondere durch Eisen, Kupfer, ferner durch Kobalt, Arsen, Antimon, Mangan, Aluminium sowie durch Kohlenstoff, Schwefel und Kieselsäure.

Struktur im Bruch zackig, mikrographisch körnig wie reines Eisen (Ferrit). Durch Reduktion chemisch reinen Nickeloxyds kann Nickel als selbstentzündliches schwarzes Pulver erhalten werden.

Schmelzpunkt 1470°, im Knallgasgebläse ist Nickel etwas flüchtig.

Dichte: gegossen 8,35; geschmiedet 8,66 bis 8,93, kalt gezogen 8,7601 bis 8,7596, kalt gereckt und geglüht 8,8445 bis 8,434.

Die *Ausdehnung durch die Wärme* ist (linear)[1]: bei — 190 bis + 17°: 0,0000102, bei gewöhnlicher Temp.: 0,00001234, bei + 100° 0,0000135. Die spez. Wärme ist[2]): bei — 78 bis + 15°: 0,0975, bei + 20 bis + 100°: 0,108, bei + 15 bis + 550°: 0,124. Die *Schmelzwärme* beträgt 4,6 cal.

Mechanische Eigenschaften[2] bis [5]): Der Elastizitätsmodul des Nickels ist je nach der Verarbeitung 20000 bis 22000, er wird im Mittel angenommen zu 21680. Die Zerreißfestigkeit ist je nach dem Bearbeitungszustand verschieden. Gegossenes Material hat eine Zerreißfestigkeit von durchschnittlich 45 kg/qmm, durch Kaltrecken (Walzen, Ziehen) steigt die Festigkeit wie bei den meisten Metallen und erreicht Werte bis zu 70 kg/qmm, wobei aber die Dehnung entsprechend abfällt. Anschließendes Glühen läßt die Festigkeit wieder sinken und die Dehnung steigen. Sperry[5]) gibt für verschiedene Bearbeitungszustände folgende Werte an:

Behandlung:	Zerreißfestigkeit kg/qmm	Dehnung %
Guß, ohne Nachbehandlung	44,34	12
kalt geschmiedet von 50×100 auf 12×12 mm	50,08	10
kalt geschmiedet und geglüht	49,60	23

Die nachstehende Tabelle gibt die Werte für Zerreißfestigkeit, Elastizitätsgrenze und Dehnung wieder, die Guillet[6]) bei der Untersuchung zweier Nickeldrähte erhielt, die verschieden stark kalt gezogen waren und die er stufenweise anließ.

Glüh-Temperatur C	Nickeldraht Nr. 1 Festigkeit kg/qmm	Elastizitätsgrenze kg/qmm	Dehnung %	Nickeldraht Nr. 2 Festigkeit kg/qmm	Elatizitätsgrenze kg/qmm	Dehnung %
Unbehandelt	70,0	40,5	11	69,18	40,4	13
350°	70,2	41,4	13,5	67,8	38,5	13
400°	70,2	42,6	13,5	67,9	40,7	13,5
450°	68,5	43,4	14	65,9	39,3	15
500°	67,2	29,7	14	64,8	28,6	16
550°	65,0	30,1	16	63,0	32,5	16
600°	63,8	28,0	17	62,6	30,3	16
650°	59,9	27,6	20	28,6	25,4	22,5
700°	58,9	3,8	28	58,4	3,9	25
750°	59,6	3,5	28	57,9	3,2	23
800°	50,3	3,7	33	48,9	3,7	55

Ein starker Abfall der Festigkeit tritt erst bei Temperaturen oberhalb 750° ein, hier liegt also die eigentliche Glühtemperatur. Nach diesen Ergebnissen lassen sich Dehnungen bis zu 55% erzielen, wobei die Festigkeit immer noch rund 49 kg/qmm beträgt.

Weidig[7]) fand in hartgezogenem Nickeldraht folgende Werte vor und nach dem Anlassen auf 800°:

Behandlung:	Bruchgrenze kg/qmm	Dehnung %	Biegezahl
ungeglüht . .	75,68	3,5	17
bei 800° geglüht	52,76	24,9	19

Bemerkenswert ist hier die sehr hohe Biegezahl auch im kalt gereckten Zustande.

Über die *Brinell-Härte* macht Matwéeff[8]) folgende Angaben (die Härte wurde bestimmt mit einer Kugel von 10 mm Durchmesser und mit einem Druck von 3000 kg):

Behandlung:	Härte nach Brinell
kalt gereckt	158
bei 600° geglüht	127
„ 800° „	95
„ 1150° „	76

Die *Farbe* des Nickels ist silberweiß mit einem kleinen Stich ins Stahlgraue, es hat starken Glanz.

Die *elektrische Leitfähigkeit* ist gering, sie beträgt etwa 0,2 von der des Silbers. Der spez. Widerstand ist 0,12 (Kupfer 0,017), der Temperaturkoeffizient ist 0,00007, also sehr gering. Nickel hat demnach einen hohen und bei verschiedenen Temperaturen verhältnismäßig gleichmäßigen Widerstand, Eigenschaften, die in den Legierungen des Metalles noch ausgeprägter erscheinen und diese daher für die Verwendung in der Elektrotechnik zu einem wichtigen Werkstoff machen (s. Nickellegierungen).

Mit Silber zusammengelötet ergibt Nickel Thermoelemente, deren Thermokraft aber schwankend ist, so daß eine Verwendung kaum in Frage kommt[9]).

Nickel ist *magnetisierbar*, aber in schwächerem Maße als Eisen, sein magnetischer Umwandlungspunkt, d. h. die Temperatur, oberhalb deren es seinen Magnetismus verliert und nicht mehr magnetisierbar ist, liegt schon bei 320°.

In der *galvanischen Spannungsreihe* steht Nickel neben Kobalt und Eisen, ist aber erheblich edler als Eisen. Sein Potential, bezogen auf Wasserstoff = 0 ist + 0,228. Im Gegensatz zu Kupfer (Potential —0,329) läßt es sich daher aus stärker sauren Lösungen nicht galvanisch niederschlagen; in der Galvanotechnik werden deshalb für Nickelniederschläge in den meisten Fällen Salze organischer(schwacher) Säuren benutzt.

Chemisches Verhalten: Der atmosphärischen Luft, auch feuchter gegenüber, ist Nickel sehr widerstandsfähig, unter normalen Umständen behält es im polierten Zustande seinen Hochglanz sehr lange und läuft dann nur allmählich etwas blaßgelb an. Beim Erhitzen an der Luft bilden sich Anlauffarben wie bei Eisen und bei sehr starkem Erhitzen endlich auch Oxydüberzüge. Die große Widerstandsfähigkeit macht sich in dem sehr langsamen Verlauf dieses Angriffs auch noch deutlich bemerkbar. Der Abbrand des Nickels beim Schmieden und Walzen im erhitzten Zustande ist aus diesem Grunde ebenfalls sehr gering. Oberhalb 400° wird es von Wasserdampf oxydiert.

Im geschmolzenen Zustande hat Nickel eine große Neigung, Gase zu lösen (ähnlich wie Kupfer), insbesondere Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd, die es beim Erstarren teilweise wieder abgibt. Das galvanisch niedergeschlagene Nickel enthält auch größere Mengen Wasserstoff (bis zum 165fachen seines Volumens).

Mit Kohlenoxyd bildet Nickel bei einer Temperatur von 100° eine chemische Verbindung $Ni(CO)_4$, Nickeltetrakarbonyl, die für die Gewinnung des Metalles nach gewissen Verfahren wichtig ist. Bei höherer Temperatur zersetzt sich diese Verbindung wieder in ihre Ausgangsprodukte[10]).

Von Mineralsäuren wirkt kräftig lösend nur Salpetersäure, und zwar unter Bildung von Nickelnitrat und Stickoxyden; in Salpetersäure von einer Dichte von 1,48 und mehr wird es jedoch passiv. Salzsäure und Schwefelsäure lösen Nickel nur sehr langsam, letztere unter Bildung von schwefliger Säure, also unter Zersetzung. Phosphorsäure greift das Metall nur sehr schwach an. Von verdünnten organischen Säuren löst Essigsäure Nickel auf. Gegen Alkalien ist Nickel sehr beständig.

Nickel besitzt eine große Lösungsfähigkeit für seine eigenen Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Arsen, Antimon, Kohlenstoff und Silizium.

In seiner *Verarbeitungsfähigkeit* erinnert das Nickel an das Kupfer. Wie dieses ist es ein für Formgußzwecke nicht geeignetes Material, sein hoher Schmelzpunkt und die infolge der Gasaufnahme sich einstellende Erscheinung des Spratzens beim Erstarren erschweren den Guß sehr. Durch Zusatz von Kohlenstoff läßt sich allerdings diese Schwierigkeit sowie die starke Schwindung überwinden, damit tritt aber im strengen Sinne bereits die Verwendung einer Legierung des Nickels ein[11]).

Die Reckbarkeit des Nickels durch Walzen, Schmieden und Ziehen sowohl bei normaler Temperatur als auch in der Wärme ist dagegen ebenso wie beim Kupfer sehr gut, insbesondere ist die große Duktilität des Nickels hervorzuheben. Beim Kaltrecken wird Nickel wie die meisten Metalle fester und härter unter Abfall der Dehnung; anschließendes Glühen ergibt einen kräftigen Abfall der Härte und starken Anstieg der Dehnung erst bei Temperaturen oberhalb 700°. Beim Kaltwalzen müssen daher die Zwischenglühungen bei mindestens 750 bis 800° ausgeführt werden, um wirklich ein Wiedererweichen zu erzielen.

Verunreinigungen und Beimengungen sind von merklichem Einfluß auf die Ver-

arbeitungsfähigkeit. Ein Gehalt an Oxyden macht das Nickel spröde und erzeugt insbesondere beim Schmieden eine starke Neigung zum Reißen. Ganz geringe Zusätze von Magnesium oder Phosphor in Mengen von einigen Tausendstel Prozent wirken dem entgegen und machen das technische Nickel wieder duktil.

Infolge dieser guten Reckbarkeit läßt sich Nickel leicht zu Stangen und Profilen sowie zu dünnen Blechen und Folien auswalzen. Sowohl Drähte wie auch stärkere Profile lassen sich sehr gut ziehen, ebenso können aus Blechen leicht Hohlgefäße gezogen werden.

Nickel ist *leicht schweißbar.*

Eine *Oberflächenbehandlung* kommt wegen der an sich schon sehr schönen Farbe nur in Betracht, soweit es sich um die Politur handelt. Nickel ist außerordentlich polierfähig und gibt Flächen von höchstem Spiegelglanz.

Die *Verwendung* des Nickels beruht in den meisten Fällen auf seiner schweren Angreifbarkeit durch chemische Agentien, sowie auf seiner schönen Farbe und seinem hohen Glanz, jedoch schränkt der hohe Preis seine Verwendung etwas ein.

Im chemischen Laboratorium, in der Medizin und in der chemischen Industrie wird Nickel gebraucht für die verschiedensten Gerätschaften und Instrumente. (Allerdings wird es hier vielfach durch vernickelte Eisengegenstände ersetzt.) Das gleiche gilt für den Gebrauch zu Kochgeschirren, Geräten im Haushalt, Tabletts, Kannen u. dgl. Für diese Zwecke findet das Metall Verwendung nicht allein wegen seiner Beständigkeit gegen Luft und Feuchtigkeit, sondern auch wegen seiner schönen Farbe, es sind daher vor allem kunstgewerbliche Gegenstände, die aus Nickel hergestellt werden. In vielen Fällen wird allerdings statt des reinen Metalls eine Legierung genommen, es sind besonders die Legierungen mit Kupfer und Zink, die sich unter dem Namen Neusilber sehr weitgehend Eingang verschafft haben (s. Nickellegierungen). Diese Legierungen haben neben dem billigeren Preise auch noch den Vorzug der leichteren Verarbeitbarkeit, trotzdem bei den guten Sorten Widerstandsfähigkeit und Farbe nicht hinter dem reinen Metall zurückstehen.

Sehr weitgehend wird Nickel gebraucht als Überzug für andere Metalle, insbesondere Eisen und Stahl. Das Nickel wird entweder galvanisch oder durch einen Plattierungs-Walzprozeß[12]) aufgebracht. Solche vernickelte Gegenstände, insbesondere Haushaltsgeräte und kunstgewerbliche Gegenstände [illegible] Verwendung wie die teureren aus Nickel allein hergestellten.

In der Elektrotechnik wird Nickel gebraucht wegen seines hohen Widerstandes als Drahtmaterial für Widerstandsheizungen, wobei seine große Beständigkeit in der Hitze von besonderer Bedeutung ist. Auch hier finden statt Reinnickel Legierungen Verwendung. Wichtig ist ferner die Anwendung des Nickels als Material für die Herstellung von Akkumulatoren, die sog. Edison-Akkumulatoren, die, aus Nickel und Eisen in Kalilauge bestehend, gegenüber den alten Blei-Akkumulatoren verschiedene Vorzüge besitzen: geringeres Gewicht, geringerer Raumbedarf, Unempfindlichkeit gegen Stöße.

Klischees aus Zinn- und Bleilegierungen werden vielfach der besseren Widerstandsfähigkeit wegen galvanisch vernickelt, wobei aber neuerdings das billigere galvanisch niedergeschlagene Eisen dem Nickel einen scharfen Wettbewerb macht[13]).

In der Stahltechnik findet Nickel eine sehr wichtige Anwendung als Zusatzmittel zur Erzeugung besonders hochwertiger Stähle einmal für solche Zwecke, wo es sich um die Erzeugung von Konstruktionsstählen handelt, insbesondere im Automobil-, Flugzeug- usw. -Bau, die sehr hohe Festigkeit, Dehnung und einen großen Widerstand gegen Ermüdungserscheinungen haben sollen, dann auch zur Erzeugung von Stählen, die sich durch einen hohen Korrosionswiderstand sowie durch Unmagnetisierbarkeit auszeichnen.

In wenigen Fällen hat reines Nickel als Material zur Herstellung von Münzen Verwendung gefunden; die normalen sogenannten Nickelmünzen der verschiedenen Staaten bestehen aus Legierungen des Nickels mit Kupfer, in denen aber der Kupfergehalt den Nickelgehalt stark überwiegt (s. Nickellegierungen).

Als *Ersatz* für Nickel kommen bei Gerätschaften vernickelte Gegenstände aus Eisen oder Kupferlegierung als Grundmetall in Frage. Statt der Vernickelung von Eisen wurde im Kriege vom Überziehen mit Kobalt Gebrauch gemacht.

Volkswirtschaftliches: Nickel kommt in den Handel als Rohnickel mit beträchtlichen Verunreinigungen durch die oben genannten Metalle und als Reinnickel. Das unverarbeitete Metall hat häufig die Form von kleinen Würfeln (Würfelnickel), was auf die Art der Gewinnung zurückzuführen ist. Im übrigen sind Handelsformen: Bleche, Draht, Stangen, Rohre, sowie fertig geformte Gegenstände.

In der Natur kommt Nickel [illegible] als Sulfid und Arsenid vor, selter [illegible] s Oxyd, sehr wichtig ist sein Vo[illegible] als ge-

mischtes Silikat (Garnierit) auf Neukaledonien. In geringen Mengen findet sich Nickel auch gediegen, mit Eisen legiert, vor allem in Meteoren. Außer dem Vorkommen auf Neukaledonien sind als Länder, in denen Nickel in größeren Mengen vorkommt und gewonnen wird, in erster Linie Kanada, ferner Norwegen zu nennen. In Deutschland findet sich Nickelerz nur in sehr geringen Mengen in Frankenstein in Schlesien sowie in Sachsen. Die Gewinnung aus nickelhaltigen Kiesen usw. geschieht auf verhältnismäßig komplizierten metallurgischen Schmelz- und Röstprozessen, in vielen Fällen zum Schluß auf elektrolytischem Wege. Würfelnickel wird dadurch gewonnen, daß Nickeloxyd mit Kohlestaub vermischt, zu Würfeln geformt und bis zur Reduktion erhitzt wird.

Über die Produktion und den Preis des Nickels vor dem Kriege gibt die nachstehende Tabelle Auskunft. Während des Krieges entstand in Deutschland ein außerordentlich großer Mangel an Nickel, der zur Beschlagnahme und gesetzlichen Preisregulierung führte. Dieser Zustand hielt auch nach dem Kriege noch an, am 1. September 1919 betrug der festgesetzte Preis für Reinnickel noch 1800 M. für 100 kg.

Jahr	Produktion in Tonnen in					Preis für 100 kg M.
	Vereinigte Staaten und Kanada	England	Frankreich	Deutschland	Welt	
1907	6500	3200	1800	2600	14 100	350
1908	6000	2800	1400	2600	12 800	325
1909	9000	2800	1200	3100	16 100	325

Die besonderen Vorzüge des Nickels sind seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, seine schöne Farbe und sein hoher Glanz, ferner auch die verhältnismäßig leichte Niederschlagbarkeit auf galvanischem Wege. Hemmend auf seine Verwendung wirkt dagegen sein hoher Preis.

Literatur:

1. Guilleaume, Compt. rend. **1912**, (154), 748. Beibl. Ann. d. Physik **1912**, (36), 942.
2. Copaux, Compt. rend. **1905**, (140), 657.
3. Borchers, Metallhüttenbetriebe (Bd. 2), Nickel, Halle 1917.
4. Müller, Metall und Erz, **1913**, (10), 219.
5. Sperry, Transactions of the Am. Inst. of Mining Engineers 1895.
6. Guillet, Compt. rend. **1910**, 1127. Metallurgie **1911**, 379.
7. Weidig, Verh. des Vereins z. Bef. d. Gewerbefleißes **1911**, 455. Stahl und Eisen **1912**, 64.
8. Matwéeff, Metallurgie **1913**, (10), 386.
9. von Hevesy und Wolff, Physikal. Ztschr. **1910**, 473.
10. Ruff und Martin, Metallurgie **1912** (9), 143.
11. Wüst, DRP. 221 627.
12. Hübers, Stahl und Eisen **1915**, (35), 633.
13. Krause, Das Metall **1917**, 152.

E. H. Schulz.

Nickelammoniumchlorid usw. s. Ammoniumnickel.

Nickelin s. Legierungen II, a.

Nickelkupferlegierungen s. Legierungen I, c, 3.

Nickelnitrat, salpetersaures Nickel; lat.: nicolum nitricum; frz.: nitrate de nickel; engl.: nitrate of nickel. *Chem. Zus.:* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Mol.-Gew. 290,90. NiO: 25,72%, N_2O_5: 37,14%, H_2O: 37,14%. Smaragdgrüne, monokline, blättrige Kristalle vom spez. Gew. 1,993, die bei 56,7° schmelzen. Bei 136,7° siedet die Schmelze. Wenn die Hälfte des Kristallwassers verdampft ist, wird die Lösung trübe und dick und scheidet nitrose Dämpfe aus. Beim Glühen entsteht Nickeloxyd, NiO. An trockener Luft sind die Kristalle beständig, an feuchter Luft sind sie zerfließlich. Mit Quecksilberzyanid entsteht die kristallisierende Doppelverbindung $2Ni(NO_3)_2 \cdot 4Hg(CN)_2 \cdot 13H_2O$. Mit Ammoniak entstehen große saphirblau gefärbte Oktaeder von der Zusammensetzung $Ni(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$ mit 1 oder $2H_2O$. Bei vorsichtigem Entwässern hinterbleibt gelb gefärbtes wasserfreies Nickelnitrat.

Volumgewicht der Lösungen in Wasser bei 17,5° C (Franz):

Proz.	Vol.-Gew. $Ni(NO_3)_2$	Proz.	Vol.-Gew. $Ni(NO_3)_2$
5	1,0463	25	1,2534
10	1,0903	30	1,3193
15	1,1375	35	1,3896
20	1,1935	40	1,4667

Verwendung: Nickelnitrat dient zur Herstellung von Nickeloxyd. Zum Anzeigen

der Luftfeuchtigkeit kann ein Gemisch von Nickelnitrat, Kobaltchlorid, Kupferchlorid und Gelatine verwendet werden (W. Rükkert, Dingl. Journ. 255 (1885), 86), als Absorptionsflüssigkeit für Licht, da im Spektrum der Nickelnitratlösung die Endfarben Rot und Violett vollständig fehlen (H. Emsmann, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Ch. 1885, 2050).

Preise: Nickelnitrat,

	1 kg M.	% kg M.
techn.	3,00	270,00
kobaltfrei	14,00	

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Dr. Heinr. König u. Co., GmbH., Leipzig-Plagwitz; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **3**.
Gmelin-Kraut, Friedheim, Handb. der anorg. Chemie **5**, 1.

Ed. Schenk.

Nickeloxyde, 1. Nickeloxydul; lat.: nicolum oxydulatum; frz.: oxyde de nickel; engl.: oxide of nickel. *Chem. Zus.*: NiO: Mol.-Gew. 74,7. Ni: 78,59 %, O: 21,41 %. Nickeloxydul bildet ein grünlich graugelbes bis schwarzgraues unmagnetisches Pulver vom spez. Gew. 6,66—6,80 von großer Beständigkeit. In Salzsäure ist es ohne Chlorentwicklung löslich. Bei 350—440° nimmt es Sauerstoff auf, gibt ihn aber beim Erhitzen auf 600° wieder ab. Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon oxydieren es lebhaft zu höheren Oxydationsstufen.

In verdünnten Mineralsäuren löslich, unlöslich in Essigsäure, Ammoniumchlorid, Alkalilaugen. Löslich in Ammoniak mit schön violetter Farbe. Nickeloxyd wird durch Wasserstoff bei etwa 220°, durch Kohlenstoff bei etwa 450° zu met. Nickel reduziert.

Verwendung: Nickeloxyd dient an Stelle von Braunstein zum Färben von Glasuren und zum Entfärben von Glas.

Preise:		
Nickeloxydul . . .	1 kg M.	20,00
Nickeloxydulhydrat . .	1 „ „	3,35
„ chem. rein	1 „ „	15,00

Bezugsquellen: E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover.

2. Nickeloxyd; lat.: nicolum oxydatum. *Chem. Zus.*: Ni_2O_3. Mol.-Gew. 165,4. Ni: 70,98 %, O: 29,02 %. Schwarzes Pulver (Nickelschwärze), das durch Wasserstoff oder Ammoniakgas bei gelindem Erhitzen zu Nickeloxydul, bei stärkerem Erhitzen zu met. Nickel reduziert wird. Mit Wasserstoffsuperoxyd findet lebhafte Sauerstoffentwicklung statt. Eine Lösung von Kaliumpermanganat und Ätzbaryt wird durch Zusatz von Nickeloxyd unter Sauerstoffentwicklung entfärbt. Nickeloxyd löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung, löslich in wässrigem Ammoniak unter Stickstoffentwicklung.

Verwendung: Nickeloxyd dient zum Entfärben von Glasflüssen.

Preise: Nickeloxyd		
schwarz, techn.	1 kg M.	4,00
gereinigt	1 „ „	11,00
chem. rein	1 „ „	32,00

Bezugsquellen: Gebrüder Borchers, Goslar; Reimbold u. Strick, GmbH., Köln a. Rh.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **3**.
Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. der anorg. Chemie **5**, 1.

Ed. Schenk.

Nickelsalz s. Ammoniumnickelsulfat.

Nickelstahl s. Eisen V, 4.

Nickelsulfat, schwefels. Nickel, Nickelvitriol; lat.: nicolum sulfuricum; frz.: sulfate de nickel; engl.: sulphate of nickel. *Chem. Zus.*: $NiSO_4 . 7 H_2O$: Mol.-Gew. 280,9. NiO: 26,61 %, SO_3: 28,51 %, H_2O: 44,88 %. Nickelsulfat bildet smaragdgrüne rhombische Kristalle vom spez. Gew. 1,931 von herbem Geschmack, die an der Luft verwittern. Spez. Wärme 0,341. Bildungswärme für $NiSO_4 . 7 H_2O . aq$: —4250 kcal. Bei 98—100° wird es flüssig, bei 103,3° verliert es 6 Mol. Kristallwasser, das letzte Mol. entweicht erst bei 279,4° C. Bei 31,5° geht das rhombische grüne Salz in die blaue quadratische Form $NiSO_4 . 6 H_2O$ über. Wasserfreies Nickelsulfat bildet eine zitronen- bis hellgelbe Masse vom spez. Gew. 3,696 und der spez. Wärme 0,216. Es verliert bei Rotglut das gesamte Schwefeltrioxyd. Mit Kohle auf dunkle Rotglut erhitzt entsteht unter Entweichen von Kohlensäure und schwefliger Säure Nickeloxydul. Durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd wird es zu Nickelsulfid reduziert. Das wasserfreie Salz färbt sich an der Luft wieder grün. Es absorbiert unter Bildung von $NiSO_4 . 6 NH_3$ Ammoniakgas. Ammoniak färbt blau und bildet: $NiSO_4 . 4 NH_3 . 2 H_2O$.

Nickelsulfat ist in Wasser leicht löslich, ebenso in Methylalkohol.

Die wässrige Lösung löst [illegible] Mengen Schwefelblumen auf. [illegible] Eingießen einer mit Schwefel[illegible] angesäuerten Lösung von Nick[illegible] in Ammoniumsulfatlösung fäl[illegible]nickel-

sulfat (Nickelsalz) in grünen, in Wasser schwer löslichen Kristallen aus.

Technisches Nickelsulfat enthält meist Kupfer, das vor der Verwendung zu Bädern mit Schwefelwasserstoff entfernt werden muß.

Verwendung: Nickelsulfat dient hauptsächlich zur Herstellung von Nickelbädern zur galvanischen Vernickelung.

Solche Bäder enthalten z. B. auf 10 L Wasser:

	1000 g	$NiSO_4 . 7 H_2O$,	200 g Ammoniumchlorid,
oder	500 „	„	500 g Natriumsulfat krist.,
„	500 „	„	500 g zitronensaures Natrium,
„	270 „	„	70 g Benzoesäure,
„	600 „	„	200 g Natriumsulfat, 200 g zitronensaures Natrium,
„	600 „	„	400 g zitronens. Natrium.

An Stelle von Nickelsulfat wird meistens Nickelsalz verwendet (s. Ammoniumnickelsulfat).

Preise: Nickelsulfat

krist.	% kg M.	95,00
Pulver	% „ „	115,00

Bezugsquellen: Gebrüder Borchers, Goslar; Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chem. Fabrik Dr. Kurt Albert, Neuß a. Rh.; Chem. Werke Schuster u. Wilhelmy AG., Reichenbach (O.-L.); Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt, vorm. Rößler, Frankfurt a. M.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; Königswarter u. Ebell, Linden vor Hannover; Reimbold u. Strick, GmbH., Köln a. Rh., Gereonshaus.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **3**.
Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. der anorg. Chemie **5**, 1.

Ed. Schenk.

Nickelvitriol s. Nickelsulfat.
Nierensteine s. Steine I, 17.
Nigeröl, Konstanten s. Fette II, A.
Nikotin s. Desinfektionsmittel 124.
Nilkiesel s. Steine I, 12.
Nipis s. Textilien unter Magney.
Nippsachenbronze s. Legierungen I, b, 2.

Nitraniline: $C_6H_4NO_2NH_2$. Mol. Gew. 138,1.

a) Orthonitranilin:

Darstellung: Durch Nitrieren von Azetylsulfanilsäure und Abspaltung der Sulfogruppe[1]), oder durch Erwärmen von Oxanilid mit Schwefelsäure, Nitrieren der Oxaniliddisulfosäure und Erhitzen der gebildeten p-Dinitrooxaniliddisulfosäure mit Salzsäure unter Druck oder mit verdünnter Schwefelsäure[2]), oder durch Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Ammoniak unter Druck.

Eigenschaften: o-Nitranilin stellt orangegelbe Nadeln dar. Schmp. 71,5°. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. 1 L Wasser löst bei 25° 1,256 g. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Äther. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

Verwendung: o-Nitranilin hat von den drei isomeren Nitranilinen die geringste technische Verwendung.

Preise, *Bezugsquellen* und *Literatur* siehe unten.

b) Metanitranilin:

Darstellung: Durch teilweise Reduktion von m-Dinitrobenzol mit Schwefelammonium[3]), oder mit Eisen und Salzsäure bzw. Essigsäure oder Schwefelsäure[4]).

Eigenschaften: m-Nitranilin bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 114°, Sp. 285°. Bei 20° lösen 100 Teile

Wasser	0,114	Teile m-Nitranilin
Methylalkohol	11,06	„ „
Äthylalkohol	7,05	„ „
Äther	7,89	„ „
Benzol	2,45	„ „

Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Durch Dimethylsulfat wird es in m-Nitrodimethylanilin übergeführt[5]). Die Diazoverbindung des m-Nitranilins kommt in fester Form unter der Bezeichnung Azophororange MN in den Handel.

Verwendung: m-Nitranilin bildet das Ausgangsmaterial für m-Phenylendiamin. Es dient weiter zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. m-Nitranilinorange, Alizaringelb GG, Prager Alizaringelb G u. a. m.

Preise, *Bezugsquellen* und *Literatur* siehe unten.

c) Paranitranilin:

Darstellung: 1. Durch Überführung von Anilin in Azetanilid, Nitrieren zu p-Nitroazetanilid und Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure[6]), oder durch Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Ammoniak[7]) oder aus Benzylidenanilin[8]).

Eigenschaften: Das p-Nitranilin bildet lange gelbe monokline Nadeln aus Wasser. Schmp. 147°. Es ist löslich in 45 Teilen kochendem, in 1250 Teilen Wasser von 18,5°. Bei 20° lösen 100 Teile

Wasser	0,077	Teile p-Nitranilin
Methylalkohol	9,59	„ „
Äthylalkohol	5,84	„ „
Äther	6,10	„ „
Benzol	1,98	„ „

Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Von großer Bedeutung ist die Diazoverbindung des p-Nitranilins, die in fester Form von verschiedenen Firmen in den Handel gebracht wird. So ist das Nitrosaminrot (BASF) das Natriumsalz des p-Nitroantidiazobenzols, das durch Eintragen einer Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in überschüssige konz. Natronlauge erhalten wird[9]). Durch Behandeln mit Säuren geht es unter Rückbildung von Diazoniumsalzen in Lösung und kann nun direkt zur Entwicklung von p-Nitranilinrot (s. u.) gebracht werden. Azophorrot (Höchst) ist p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat im Gemisch mit Natrium- oder Tonerdesulfat[10]), Nitrazol C (Cassella) wird erhalten, indem man p-Nitranilin in konz. schwefelsaurer Lösung mittels gasförmiger salpetriger Säure diazotiert und darauf soviel neutrales Sulfat in die schwefelsaure Lösung einträgt, bis die freie Schwefelsäure zu saurem Sulfat gebunden ist und sich das ganze in eine feste Masse verwandelt hat[11]). Zur Herstellung eines Entwicklungsbades hat man diese nur zu lösen und zu filtrieren und unmittelbar vor dem Gebrauch mit Natronlauge oder Natriumazetat abzustumpfen. Ein ähnliches Produkt ist der Benzonitrolentwickler in Teigform von Bayer.

Verwendung: p-Nitranilin dient zur Gewinnung von p-Phenylendiamin. Das Hauptverwendungsgebiet ist die Herstellung von p-Nitranilinrot, das aus diazotiertem Nitranilin (zweckmäßig unter Verwendung einer der oben aufgeführten, im Handel vorkommenden festen Diazoverbindungen) und β-Naphthol auf der Faser erzeugt wird. p-Nitranilin dient ferner zur Herstellung von Alizaringelb R, Chromotrop 2B u. s. w.

Prüfung: Nachweis von m-Nitranilin im p-Nitranilin[12]).

Preise:	100 g	1 kg
o-Nitranilin	6,00 M.	
o-Nitranilin, technisch	2,80 „	25,50 M.
m-Nitranilin	3,70 „	33,00 „
m-Nitranilin, technisch	1,10 „	10,00 „
p-Nitranilin	4,00 „	35,00 „
p-Nitranilin, technisch	0,80 „	7,00 „

Bezugsquellen: Akt.-Ges. für Anilinfabrikation, Berlin; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.; Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.; Kalle & Co., Biebrich a. Rh.; Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter-Mer, Uerdingen a. Rh.; C. A. F. Kahlbaum, Chem. Fabrik Adlershof, Berlin.

Literatur:

Allgemeines:
Schwalbe, Benzoltabellen, Berlin 1903, S. 86ff.

Besondere Hinweise:
1. Lieb. Ann. **209,** 352 (1881). Ber. chem. Ges. **18,** 295 (1885). Ber. chem. Ges. **21,** 3220 (1888).
2. DRP. 65 212, 66 060. Friedländer III, 44, 45.
3. Lieb. Ann. **57,** 215 (1846). Lieb. Ann. **176,** 44 (1875).
4. DRP. 67 018. Friedländer III, 47.
5. Ber. chem. Ges. **33,** 2476 (1900).
6. Chem. Ztg. **36,** 1049 und 1055 (1912).
7. DRP. 148 749 (erloschen).
8. DRP. 72 173 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).
9. Ber. chem. Ges. **27,** 518, DRP. 78 874. Heumann, Die Anilinfarben u. ihre Fabrikation, Braunschweig 1900, **3,** 2, 920.
10. DRP. 85 387. Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, Braunschweig 1900, **3,** 2, 1168.
11. DRP. 97 933. Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, Braunschweig 1900, **3,** 2, 1561.
12. Lunge-Berl, Bd. 4, S. 631.

H. Schladebach.

Nitranilinrot s. Farbstoffe III.
Nitratbeize s. Aluminiumazetat.
Nitrit s. Natriumnitrit.

Nitrobenzol Mirbanöl; lat.: benzolum nitricum; franz.: nitrobenzole, essence de mirbane; engl.: nitrobenzol.

Chemische Zusammensetzung: $C_6H_5.NO_2$. Mol.-Gew. 123,08.

Darstellung: Durch Nitrieren von Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure.

Eigenschaften: Das Nitrobenzol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölähnlichem Geruch. Es erstarrt bei +3° zu Nadeln. Siedep. 209,4° bei 745,4 mm, 84,5° bei 8,66 mm. Spez. Gew. bei 14,4° = 1,1866. In Wasser kaum löslich. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und konz. Salpetersäure. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Ein Teil Nitrobenzol destilliert bei 1 atm mit 6 Teilen Wasser. Nitrobenzol ist ein vorzügliches Lösungsmittel für viele organische Substanzen.

Physiologische Eigenschaften: Nitrobenzol, und zwar vor allem die Dämpfe (auch die des Dinitrobenzols s. u.), sind sehr giftig. Die Vergiftungserscheinungen äußern sich durch Brennen im Munde, Erbrechen, Schwindelgefühl, [illegible] der Lippen und Wangen (Cyanose). Bei schweren Fällen Depressio[illegible] aller Art, Ohrensausen, [illegible]schmerz, Ko-

ordinationsstörungen, wie taumelnder Gang lallende Sprache, Reflexkrämpfe usw.

Handelsvorkommen: Da das zum Nitrieren verwendete Handelsbenzol kein einheitliches Produkt ist, sondern auch mehr oder weniger von dessen Homologen enthält, so entstehen natürlich auch bei der Nitrierung die entsprechenden Homologen. Das schwere Nitrobenzol des Handels ist z. B. ein Gemenge von reinem Nitrobenzol mit Nitrotoluolen, Nitroxylolen usw. von wechselnder Zusammensetzung. Um reines Nitrobenzol zu erhalten, muß man natürlich von reinem Benzol ausgehen, wobei zu beachten ist, daß dieses thiophenfrei sein muß, wenn man ein farbloses Nitroprodukt herstellen will, da sonst durch die Bildung von Nitrothiophen Dunkelfarbung eintritt. Man unterscheidet: 1. leichtes oder reines Nitrobenzol (auch Nitrobenzol für Blau und Schwarz), Siedep. 205—210°, spez. Gew. 1,2 = 25° Bé. Es ist fast reines Nitrobenzol. 2. Schweres Nitrobenzol (Nitrobenzol für Rot). Siedepunkt je nach Zusammensetzung 210—240°, spez. Gew. 1,18—1,19 = 23° Bé. Es besteht in der Hauptsache aus Nitrobenzol und Nitrotoluol (der Ausdruck leichtes bzw. schweres Nitrobenzol bezieht sich auf den Siedepunkt und nicht auf das spez. Gew.).

Prüfung: Bei der Untersuchung der Handelssorten kommt hauptsächlich der Siedepunkt in Betracht. Reines Nitrobenzol soll fast vollständig innerhalb eines Thermometergrades übergehen[1]).

Dinitrobenzole: Von den drei isomeren Dinitrobenzolen hat nur die m-Verbindung technische Bedeutung. Man stellt sie durch Nitrieren von Benzol oder Nitrobenzol dar. Das m-Dinitrobenzol bildet farblose Nadeln, die bei 89,8° schmelzen und bei 297° sieden. Es ist schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Äther und Alkohol. 100 Teile absoluter Alkohol lösen bei 24,6° 5,9 Teile, siedender Alkohol löst in jedem Verhältnis. Die Prüfung erfolgt durch Schmelzpunktbestimmung[2]). Im Handel ist es als gelbes kristallinisches Pulver oder auch in Form grober gelber Stücke.

Verwendung: Die große Bedeutung des Nitrobenzols und seiner Derivate liegt in seinen Reduktionsprodukten, die äußerst wichtige Ausgangsmaterialien für die Farbstoffindustrie darstellen. Je nachdem die Reduktion in saurer (bzw. neutraler) oder alkalischer Lösung vorgenommen wird, erhält man monomolekulare oder dimolekulare Reduktionsprodukte. Die monomolekularen Reduktionsprodukte sind das Nitrosobenzol, das Phenylhydroxylamin und das Anilin (s. d.), von denen das letztere eine überragende Bedeutung hat, und die Hauptmenge des Nitrobenzols wird auf dieses weiter verarbeitet. Das leichte Nitrobenzol liefert bei der Reduktion das sog. Blauöl, fast reines Anilin, das schwere Nitrobenzol liefert das Rotöl (siehe unter Anilin). Die dimolekularen Reduktionsprodukte sind das Azoxybenzol, das Azobenzol und das Hydrazobenzol, welch letzteres durch seine leichte Umlagerung in Benzidin (s. d.) für die Herstellung der Azofarbstoffe von größter Wichtigkeit ist. Das Nitrobenzol als solches wird in der Parfümerie, vor allem in der Seifenfabrikation als Ersatz für das teuerere Bittermandelöl (Benzaldehyd) verwendet. Es dient weiter als Lösungsmittel für viele organische Substanzen. Es wird bei der Herstellung von Chinolin gebraucht und wird durch weiteres Nitrieren in Dinitrobenzole übergeführt, von denen die Metaverbindung technisches Interesse hat. Das m-Dinitrobenzol ist für die Sprengstoffindustrie von Bedeutung. So wurde es während des Krieges in größtem Maßstabe für die Füllung von Artilleriemunition verwendet. Es dient ferner in Gemischen mit anderen Stoffen zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen, z. B. der Roburite. Die Zusammensetzung eines solchen ist z. B. 87,5% Ammonnitrat, 7% Dinitrobenzol, 0,5% Kaliumpermanganat, 5,0% Ammoniumsulfat. Wegen seiner großen Giftigkeit stellt es seiner direkten Verwendung große Schwierigkeiten entgegen. Wichtig sind auch hier die Reduktionsprodukte, die zum m-Nitranilin (s. d.) und durch vollständige Reduktion zum m-Phenylendiamin (wichtig für Azofarbstoffe, z. B. Chrysoidin und Bismarckbraun) führen. Die m-Nitrobenzolsulfonsäure dient zur Herstellung der Metanilsäure, die durch Reduktion des Nitroproduktes erhalten wird.

Preise:	1 kg	100 kg
Nitrobenzol, rein	3,30 M.	
Nitrobenzol, technisch	1,00 „	80—90 M.
m-Dinitrobenzol, chem. rein	8,00 „	
m-Dinitrobenzol, technisch		120,00 M.

Bezugsquellen: Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh.; Gustav H. Petersen, G. m. b. H., Berlin C 25; Königswarter & Ebell, Linden-Hannover; E. de Haen, G. m. b. H., Seelze b. Hannover; C. A. F. Kahlbaum, Chem. Fabrik Adlershof b. Berlin.

Literatur:

1. Lunge-Berl, Bd. 4, S. 602f.
2. Ebenda S. 604.

H. Schladebach.

Nitrogenium s. Stickstoff.
Nitroglyzerin s. Sprengstoffe V, 3.
Nitrolit s. ebda. V, 5, c.
Nitropulver s. ebda. V, 4.
Nitrotoluol s. Toluidine.
Nitrozellulose s. Sprengstoffe V, 2; Plastische Massen 1.
Nitrozellulosekitte s. Kitte 12.
Nizolysol s. Desinfektionsmittel 103.
Nobilit s. Ammoniumnitrat.
Norgesalpeter s. Kalziumnitrat.
Norgine s. Kitte 5.
Normalgraukalk s. Steine V, A, 5, c.
Nosean s. Steine II, B, 10.
Novaculit s. ebda. I, 5.
Novolakharz s. Plastische Massen 5.
Novozon s. Desinfektionsmittel 39.
Nürnberger Gold s. Gold (goldähnl. Leg.), Legierungen I, c, 1.
Nürnbergergrün s. Farbstoffe I, 7; 21; 20.
Nürnbergerrot s. ebda. I, 67.
Nürnbergerviolett s. ebda. I, 62.
Nußöl s. Fette II, B, 7; Konstanten ebda. II, A.
Nußschwarz s. Farbstoffe I, 81.
Nuttharz s. Harze A, 1.
Nutzsteine s. Steine II.

O

Obsidian s. Steine I, 18.
Ochsentalg s. Fette II, C, 2.
Ocker s. Farbstoffe I, 68.
Ofenkacheln s. Tonwaren.
Ofenkohle s. Brennstoffe 5.
Ofenschwärze s. Farbstoffe I, 35.
Okoton s. Fette II, F.
Okume s. Holz VII, 20.
Ölblau s. Kupfersulfide 2.
Öle s. Fette u. Öle.
Öle, gehärtete s. Fette II, H.
Öle, Konstanten s. Fette II, A.
Olein s. Fette II, E, 3.
Oleinemulsat s. Fette II, G.
Oleum s. Schwefelsäure.
Ölgrün s. Farbstoffe I, 21; 69.
Oligoklas s. Steine II, B, 7.
Olivenholz s. Holz VII, 51.
Olivenkernöl, Konstanten s. Fette II, A.
Olivenöl s. Fette II, B, 8; Konstanten ebda. II, A.
Olivgrün s. Farbstoffe I, 70.
Olivin s. Steine II, B, 16.
Ölkitte s. Kitte 9.
Ölocker s. Farbstoffe I, 68.
Olpeametall s. Legierungen I, c, 2; VI.
Ölpeck s. a. Asphalt.
Ölsäure s. Fette II, E, 3.
Ölschwarz s. Farbstoffe I, 81.
Ölxylopal s. Steine III, 10, c.
Omorol s. Desinfektionsmittel 76.
Onyx, Onyxalabaster, Onyxmarmor s. Steine I, 19.
Oolithischer Kalkstein s. Steine II, J, 1, c.
Opalitedelputz s. Steine V, L.
Operment s. Arsentrisulfid.
Optorit s. Steine V, A, 3.
Orangemennige s. Farbstoffe I, 10.
Ordoval s. Gerbstoffe.
Oreide s. Legierungen I, b, 1; s. Gold (goldähnl. Leg.).
Organsin s. Textilien unter Seide.
Orlean s. Farbstoffe I, 71.
Or Moulu s. Legierungen I, b, 3.
Oroton s. Photogr. Mat. F. 1.
Orseille s. Farbstoffe I, 72.
Orthoklas s. Steine II, B, 6.
Orthonitranilin s. Nitraniline a.
Orthotoluidin s. Toluidine 1.
Ortizon s. Desinfektionsmittel 34.
Ortol s. Photogr. Mat. C, 16.
Osmium s. Platinmetalle 7.
Osmondit s. Eisen B, II, a, γ.
Ossein s. Horn 3.
Ottos Legierung s. Legierungen I, a.

Oxalsäure, Kleesäure, lat.: acidum oxalicum; frz.: acide oxalique; engl.: oxalic acid. *Chem. Zus.:* $C_2O_4H_2 . 2H_2O$. Mol.-Gew. 126,1. $C_2O_4H_2$: 71,45%, H_2O: 28,55%. Große, farblose, monokline Kristalle oder kleine Nadeln, die an der Luft verwittern. Schmp. 101°. Bei 110° entweicht alles Kristallwasser und es hinterbleibt wasserfreie Oxalsäure als weißes Pulver vom Schmp. 189°. Bildungswärme für $C_2O_4H_2 . 2H_2O$ (flüssig) + 6,2 kcal, für $C_2O_4H_2 . 2H_2O$ (fest) = + 3,6 kcal. Verbrennungswärme für $C_2O_4H_2$ (Mol.-Gew. 90,0) = 60,2 kcal. — Beim Erhitzen sublimiert die wasserfreie Oxalsäure teilweise. Beim raschen Erhitzen oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Wasserfreie Oxalsäure zieht sehr stark Wasser an und kann daher besonders bei der Kondensation organischer

Verbindungen angewandt werden. Gegen Salpetersäure und Chlor ist Oxalsäure beständig. Geschmack stark sauer, giftig.

Oxalsäure ist in Wasser löslich. 100 ccm Wasser lösen bei 15° C 7 g wasserfreie Oxalsäure.

Volumgewicht der Lösungen in Wasser bei 17,5° C (Gerlach):

Vol.-Gew.	Proz. $C_2O_4H_2$	Proz. $C_2O_4H_2 . 2 H_2O$
1,007	1,4284	2
1,014	2,8568	4
1,021	4,2852	6
1,028	5,7136	8
1,035	7,1420	10
1,042	8,5704	12
1,0455	9,1285	13

1 g Oxalsäure löst sich bei 15° in 8 ccm Alkohol von D = 0,941, löslich in 4 T. absolutem Alkohol und in 80 T. Äther mit stark saurer Reaktion. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer.

Elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung bezogen auf Quecksilber von 0° C, beobachtet bei 18° C:

Proz.-Gehalt	Leitfähigkeit
3,5	$476 . 10^{-8}$
7,0	$734 . 10^{-8}$

In der wässrigen Lösung wird die Oxalsaure durch Braunstein oder Kaliumpermanganat zu Kohlensäure oxydiert. Analytische Bestimmung des Gehaltes: Titration der Lösung mit Alkalilaugen als Maßflussigkeit oder Titration mit der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit eingestellter Permanganatlösung.

Gewöhnliche Verunreinigungen: Kupfer, Blei, Eisen, Schwefelsäure, Salpetersäure.

Verwendung: Oxalsäure dient zur Herstellung von chemischen Verbindungen: von Kaliumoxalat $K_2C_2O_4 . H_2O$ als Entwickler für photographische Zwecke, von saurem Kaliumoxalat, $K . H . C_2O_4 + C_2O_4H_2 . 2 H_2O$ zum Bleichen von Stroh, von Ammoniumoxalat zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen, zur Herstellung von Ameisensäure durch Destillation der kristallisierten Säure mit wasserfreiem Glyzerin. Zum Bleichen von Stroh, Wachs, Leder, zum Reinigen von Stearin und Glyzerin, zum Entfernen von Rost- und Tintenflecken aus Geweben, als „Zuckersäure" zum Reinigen von Messing und Kupfer; an Stelle von Schwefelsäure zur Gewinnung von Dextrin aus Stärke. In der Glühlichtindustrie zum Fällen der selteneren Erden, in der Lederindustrie als Schwellmittel. Oxalsäure wird ferner verwendet in der Kunstseide- und Zelluloidindustrie, in der Färberei und Kattundruckerei als Reservage und Enlevage, zum Ätzen von lithographischen Steinen. Zur Herstellung von Diphenylaminblau (Spritblau, durch Oxydation von Diphenylamin mit Oxalsäure), von Aurin durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsaure und Schwefelsaure auf 130 bis 150° C und als Kondensationsmittel (im wasserfreien Zustande). Oxalsäure dient in der Färberei als Ersatz für Weinsäure. Als Desinfektionsmittel s. d. 29.

Deutschlands Außenhandel an Oxalsäure und Kaliumoxalat

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1905	5	2	3916	1723
1906	20	9	3793	1669
1907	22	10	4683	2248
1908	1,5	1	5179	2803
1909	1,7	1	4471	2346
1910	15	7	4285	2014
1911	47	22	5042	2491
1912	6,3	3	4719	2497
1913	27,1	14	5693	2923

Eingeführt wurden 1913: von Großbritannien 23,7 t, Schweiz 2,3 t; ausgefuhrt wurden: nach Belgien 259,5 t, nach Frankreich 577,7 t, nach Großbritannien 950,1 t, nach den Vereinigten Staaten 2606,6 t, nach Italien 225,1 t.

Preise: Oxalsaure	% kg M.
techn. krist.	63,00
„ „ (Bittersalzform) . .	80,00
„ „ (Pulver)	85,00
doppelt gerein., kristallisiert . .	105,00
„ „ entwässert . . .	160,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N, Müllerstr. 170/171; Chemikalienwerk Griesheim, GmbH., Griesheim a. M., Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Rößler, Frankfurt a. M.; Elektrochemische Werke, GmbH., Bitterfeld; Holler u. Co., Hamburg I, Alsterdamm 12/13; Rudolph Koepp u. Co., Östrich i. Rheingau; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

R. O. Herzog, Chem. Technologie d. org. Verbb. Heidelberg 1912.

Ed. Schenk.

Oxalsaure Salze s. d. Basen, z. B. Kaliumoxalat.
Oxychinolinsulfat s. Desinfektionsmittel 123.
Oxygen s. Sauerstoff.
Oxyliquid, Oxyliquit s. Sprengstoffe V, 9; Luft.
Oxynitrile s. Aldehyde.
Oxyzellulose s. Zellstoff.
Oyogalalith s. Plastische Massen 11 a.

Ozon, aktiver Sauerstoff, oxydierter Sauerstoff; frz. und engl.: ozone.
Chemische Zusammensetzung: O_3. Mol.-Gew. 48. Farbloses Gas von eigentümlichem etwas chlorähnlichem Geruche. D = 1,6586. In komprimiertem Zustande von indigoblauer Farbe. Durch starke Abkühlung mittels eines Ätherkohlensäuregemisches wird es zu einer dunkelblauen, fast schwarzen Flüssigkeit verdichtet, die nur allmählich verdampft und ähnlich wie verflüssigter Sauerstoff stark magnetisch ist. Siedepunkt: — 120° C. Bildungswärme $3O = O_3$ (gasf.) — 30,7 kcal. Ozon ist eine stark endothermische Verbindung, die sich besonders bei raschem Komprimieren explosionsartig zersetzen kann.

In Wasser löslich. 1 Vol. Wasser löst 4,5 Vol. Ozon.

Löslichkeit von Ozon in reinem und angesäuertem Wasser: (Mailfert.)

Temperatur	Gewicht des in 1 L Wasser gelösten Ozons mgr	Gewicht des Ozons in 1 L Gasgemisch mgr	Verhältnis dieser beiden Gewichte des Ozons oder Löslichkeitskoeffizient des Ozons
0°	39,4	61,5	0,641
6°	34,3	61	0,502
11,8°	29,9	59,6	0,500
13°	28	58,1	0,482
15°	25,9	56,8	0,456
19°	21	55,2	0,381
27°	13,9	51,4	0,270
32°	7,7	39,5	0,195
40°	4,2	37,6	0,112
47°	2,4	31,2	0,077
55°	0,6	19,2	0,031
60°	0,0	12,3	0,000

Temperatur	Löslichkeitskoeffizient des Ozons in angesäuertem Wasser	
30°	0,240	1 L Wasser = 0,7 ccm Schwefelsäure
33°	0,224	1 L Wasser = 0,7 ccm Schwefelsäure
42,7°	0,174	1 L Wasser = 0,7 ccm Schwefelsäure
49°	0,156	1 L Wasser = 0,9 ccm Schwefelsäure
59°	0,096	1 L Wasser = 0,3 ccm Schwefelsäure

Unverändert löslich in manchen ätherischen Ölen wie Terpentinöl, Thymianöl oder Zimtöl.

Ozon ist eines der stärksten Oxydationsmittel. Mit Wasser bildet es Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff. Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser oxydiert. Phosphor bildet Phosphorsäure, aus den Halogenwasserstoffen entstehen die Halogene und Wasser. Stickstoff wird zu salpetriger und Salpetersäure oxydiert. Aus Kaliumjodidlösung scheidet Ozon freies Jod aus. Charakteristisch ist das Verhalten des Ozons zu Quecksilber: Das Metall verliert plötzlich seine Beweglichkeit, seinen Glanz und die konvexe Oberfläche. Eine Volumenveränderung des Gases findet dabei nicht statt, obgleich alles Ozon verschwindet. 1 Volumen Ozon gibt dabei 1 Atom Sauerstoff ab und es hinterbleibt dann 1 Vol. gewöhnlicher Sauerstoff. Organische Stoffe werden durch Ozon ebenfalls oxydiert. Äthylen wird zu Ameisensäure, Indigo zu Isatin oxydiert. Alkohole bilden Aldehyde. Blut wird entfärbt. Ungesättigte organische Verbindungen werden durch Ozon an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, wobei sich nach Harries die Ozonide, dicke, farblose oder hellgrüne Öle von erstickendem Geruch bilden, die beim Erwärmen mit Wasser in Wasserstoffsuperoxyd und 2 Molekule der entsprechenden Ketoform zerfallen. Bei Berührung mit gewissen Metalloxyden wie Silberoxyd, Braunstein oder mit Platinschwarz wird Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff umge-

wandelt, wobei diese Körper durch die Reaktion nicht verändert werden.

Stark ozonhaltige Luft erschwert das Atmen, sie entzündet die Schleimhäute und ist imstande, kleinere Tiere zu töten.

Verwendung: Ozon dient zum Reinigen und Bleichen von Textilstoffen sowie Leinen und Leinengarnen, von Brauereigefäßen (Engleduc, Ctr. Bl. 1899 I, 457), von Fetten und Ölen, z. B. Leinöl, in der Zuckerindustrie zum Reinigen von Zuckersäften (Fradiss, Ctr. Bl. 1899 I, 1301), zum Bleichen und Sterilisieren von Mehl, Getreide, Hülsenfrüchten durch Behandeln mit ozonisierter Luft (D.R.P. 183 834) oder mit kaltem oder warmem ozonhaltigem Wasser in staubförmiger Verteilung (D.R.P. 112 587), zum Bleichen von Stärke und Dextrin durch Behandlung der gereinigten Stärkesorten des Handels während des Rostens mit Ozon (D.R.P. 79 362), zum künstlichen Altern von Spirituosen (Ctr. Bl. 1891 II. 272; P. Rumine, Ber. 1872, 124), zum Verbessern von Tabaken, zur Wiederherstellung gefährdeter Lebensmittel, zum Sterilisieren von Trinkwasser (Erlwein, Journ. f. Gasbel. 44 (1901) 552), zur Herstellung von Firnissen, von Ozon-Formaldehyd zu Desinfektionszwecken durch Einleiten von Ozon bei 20° in gereinigtem Paraldehyd. Die Lösung enthält auf 100 Teile 320 Teile Ozon und ist wochenlang haltbar (Chem.-Ztg., Rep. 1909, 650). Ozon dient ferner zur Herstellung von Kampfer durch Oxydation von Borneol oder Isoborneol (D.R.P 161 306 (1904); Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering), von Kaliumpermanganat aus Manganatlösungen (Fr. Bayer u. Co.); ferner zur Oxydation von Isoeugenollösungen zu künstlichem Vanillin. S. Desinfektionsmittel 7.

Die Kosten zur Selbstherstellung von 1 kg Ozon betragen 2,0—3,3 M., d. s. 6—10 M. für 1 kg wirksamen Sauerstoff.

Die meisten technischen Ozonapparate geben je nach dem Trockengehalt der Luft und je nach der in der Zeiteinheit durch den Entladungsraum gesandten Luft und der Periodenzahl des Hochspannungsstromes Ozonluft von verschiedener Ozonkonzentration und auf die Pferdekraftstunde eine Ozonausbeute von 15—70 g.

Literatur:

Über elektrische Ozondarstellung: Dr. Gg. Erlwein, El. Ztschr. **1891**, 340.

Gg. Erlwein, J. f. Gasbel. u. Wasservers. **1903** Nr. 43 und 44.

Anlagen zur Herstellung von Ozon bauen: Siemens und Halske, AG. in Berlin-Siemensstadt. Société Industrielle de l'Ozone, Paris.

Ed. Schenk.

P

Pachytekt s. Steine V, N.
Packfong s. Legierungen II, b.
Packlack s. Firnisse 6.
Padukholz s. Holz VII, 52.
Pagodit s. Steine I, 22.
Paintöl s. Fette I, 2.
Pakokreolin s. Desinfektionsmittel 102.
Palisander s. Holz VII, 53.
Palladium s. Platinmetalle 6.
Palmbutter, s. Fette II, B, 10.
Palmetto s. Gerbstoffe 36.
Palmfett s. Fette II, B, 10.
Palmitin(säure) s. Fette II, E, 2.
Palmkernfett s. Fette II, B, 9.
Palmkernöl s. ebda.; Konstanten II, A.
Palmöl s. ebda. II, B, 10; Konstanten II, A.
Panetiergrün s. Farbstoffe I, 24.
Papageigrün s. Farbstoffe I, 51.

Papier, lat.: charta; griech.: biblos, chartos, papyros; franz.: papier; engl.: paper.

Papier ist ein vorwiegend nach zwei Dimensionen, nach Länge und Breite entwickeltes blattartiges Gebilde aus vorwiegend pflanzlichen Fasern, ein Faserfilz. Papiere, die auf 1 qm 150—200 g wiegen, und 0,2—0,3 mm stark sind, werden als Kartonpapier bezeichnet. Pappen sind sehr dicke Papiere, über 0,3 mm stark, mit einem Quadratmetergewicht von 200 g aufwärts.

Rohstoffe: Die der Menge nach wichtigsten Rohmaterialien für die Papierherstellung sind die Holzzellstoffe und der Holzschliff. Erstere sind unter „Zellstoffe" beschrieben. Der Holzschliff wird in einer weißen und einer braunen Modifikation hergestellt. Diese Holzschliffarten werden durch Anpressen von sauber geschälten Holzstempeln an Schleifsteine aus Sandstein oder Lava gewonnen. Der entstehende breiförmige Holzschliff (Weißschliff) besteht aus losgerissenen Holzfasern, Fasertrümmern und Faserbündeln, die für sich

allein zu kurz und stark sind, um sich zu einem einigermaßen festen Papierblatt verfilzen zu können. Es ist beispielsweise ein Zusatz von 20% Holzzellstofffaser zu 80% Holzschliff notwendig, um ein Zeitungspapier mit den bekannten mäßigen Festigkeitseigenschaften zu erhalten. — Wird Holz in Stücken vor dem Schleifen unter Druck gedämpft, so erhält man im nachfolgenden Schleifvorgang längere, geschmeidigere Fasern und weniger Faserbruchstücke. Da jedoch durch das Dämpfen bräunliche Farbtöne erzeugt werden, ist der Braunschliff für weiße Papiere nicht geeignet, doch kann er ohne Zusatz anderer Faserarten zu zähen Packpapieren und Pappen verarbeitet werden.

Außer den genannten Rohstoffen spielen die Getreidestroharten eine erhebliche Rolle:

Strohzellstoff wird bei alkalischer Aufschließung von Getreidestroh in ähnlicher Weise wie Sulfatholzzellstoffe (siehe Zellstoffe) erzeugt und im gebleichten Zustande mit Holzzellstoffen zusammen, vorwiegend auf billigere Schreib- und Druckpapiere, verarbeitet. Besser noch geeignet als Strohzellstoff ist Espartozellstoff, der aus afrikanischen bzw. spanischen Gräsern stammt, deren stengelartig aufgerollte Blätter vorwiegend in England zu vorzüglichem Druckpapier verarbeitet werden. — Die Strohzellstoffe dürfen nicht mit dem gelben Strohstoff verwechselt werden. Gelber Strohstoff, der durch Kochen von Stroh mit Kalk unter Druck oder Mazerieren von Stroh mit Kalkmilch gewonnen wird, kann nur als ein gelb gefärbter höchst unvollständig aufgeschlossener Halbzellstoff gewertet werden.

Für sehr feine und vor allem dauerhafte Papiere wendet man als Rohstoffe Baumwoll- und Flachs-, Hanf-, Jute-, Manilafasern an, wie sie durch weitere Aufschließung der Abfälle der Spinnfaserindustrie, der Hadern oder Lumpen, oder der neuen noch ungebrauchten Abschnitte von Geweben aus den genannten Faserarten, erhalten werden können. Nach gehöriger Entstäubung und Zerkleinerung werden diese Hadern mit Kalkmilch oder mit Natronlauge bzw. Sodalösung unter Druck aufgeschlossen. (In Zukunft werden vielleicht auch noch Abfälle der jungen Brennessel- und Typhafaserindustrie als Rohmaterialien der Papierindustrie hinzukommen.)

Fortdauernd an Bedeutung als Papierrohstoffe gewinnen auch die Altpapiere, die in steigenden Mengen wiederverarbeitet werden und deren Zusatz in vielen Fällen eine Verbesserung der Papierqualität mit sich bringt.

Man kann aus fast allen pflanzlichen Faserstoffen Papier herstellen, aber nur wenige Rohmaterialien erfüllen gewisse Bedingungen, die für eine wirtschaftliche Herstellung von Papier erforderlich sind, nämlich eine verhältnismäßig hohe Faserausbeute aus den Rohmaterialien, leichte Sammlungs- und Stapelungsmöglichkeit dieser und ein hoher Ertrag an Rohmaterial auf das ha der angebauten Fläche. Den genannten Vorbedingungen entsprechen die Holzarten noch am besten, woraus sich ihre überwiegende Verwendung in der Papierfabrikation in der Form von Holzschliff oder Holzzellstoff erklärt.

Übersicht über die Faserrohstoffe für Papier: Altpapier verschiedenster Art. Spinnfaserabfälle von: Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute, Manila. Strohstoffe: Strohzellstoffe, Espartozellstoff, Gelbstrohstoff. Holzzellstoffe: Natron- (Soda-), Sulfat-, Kraft-, Sulfit-, Mitscherlich-, Ritter-Kellner-. Holzschliff (aus: Fichte, Kiefer, Aspe). Weißschliff, Braunschliff.

Außer den Fasern kommen als Rohstoffe der Papierfabrikation noch *Leim-*, *Füll-* und *Farbstoffe* in Betracht.

Die *Leimstoffe* dienen vorzugsweise dazu, das Saugevermögen der Papiere herabzusetzen oder aufzuheben, sie können aber auch zur Erhöhung der Festigkeit beitragen. In Verwendung stehen hauptsächlich Harz- und Tierleim, Stärke, Kasein.

Die *Füllstoffe* sollen das Papierblatt gleichmäßig im Gefüge machen, gegebenenfalls seine Weiße erhöhen, vor allem seine Bedruckbarkeit sichern. Der wichtigste Füllstoff ist der Kaolin (Tonerde, china clay), daneben sind Talkum, Gips (Annaline, Lenzin), Bariumsulfat (als Barytweiß, Blanc fixe) in starkem Gebrauch.

Die *Farbstoffe* dienen zur Verdeckung der unansehnlichen Naturfarben, bzw. zur Erzeugung mannigfaltigster Farbtöne. Es kommen sowohl anorganische wie vorwiegend organische Farbstoffe in Betracht. Von den anorganischen Erdfarben seien die Ocker- und Eisenrot-, die braunen Erdfarben (z. B. Terra di Siena und Kasselerbraun), Ultramarin und Berlinerblau genannt. Von organischen Farbstoffen sind saure sowohl wie basische, auch substantive im Gebrauch, auch Küpenfarbstoffe, wie z. B. Indanthrenblau, haben sich eingeführt, während die Beizenfarbstoffe in Rücksicht auf ihren schwierigen umständlichen Herstellungsvorgang für die Papierfärberei nicht geeignet sind.

Herstellung von Papier: Die aufgeschlossenen Rohstoffe müssen für die Papierherstellung meist noch gewaschen, zerkleinert, in ihrem Gefüge gelockert, die Faserbündel getrennt, Einzelfasern durch Druck und Quetschung

erweicht, womöglich zu Fibrillen zerschlissen werden. Für die Verwandlung in „Halbzeug“ oder „Halbstoffe“ wird meist der Holländer verwendet. Wird das Rohmaterial mit viel Wasser nur dünn eingetragen und mit scharfen Messern zerkleinert, so entsteht „röscher“ Stoff, während langes Mahlen bei dickem Eintrag mit stumpfen Messern, die mehr quetschen als schneiden, „schmierigen“ Stoff entstehen läßt, der im Vergleich zum röschen Stoff — wie unter dem Mikroskop leicht zu erkennen ist — viel Zellstoffschleim enthalt.

Nach gehöriger Zerkleinerung und Fibrillierung bzw. Schleimerzeugung werden dem Faserbrei Leim, Füllstoffe, Farbstoffe beigemischt. Bei Papieren, für die Saugfähigkeit die wichtigste Eigenschaft ist, die also zum Filtrieren oder als Löschpapier dienen, fallt naturgemäß jeder porenverstopfende Zusatz fort. Bei Druckpapieren ist aber zur Verminderung der Saugfähigkeit eine gewisse Leimung erforderlich, bei Schreibpapieren unumgänglich nötig, um das Auslaufen der Schriftzüge zu verhindern. Die erforderliche Porenverstopfung wird, wie oben schon erwähnt, durch Harzleim oder Tierleim erreicht; der Zusatz von Leim setzt aber nicht nur die Saugfahigkeit herab, sondern erhöht auch die Festigkeit des Papiers. Füllstoff ist bei Druckpapieren nötig, um den scharfen Abdruck der Lettern zu begünstigen, er wird aber auch bei sehr vielen anderen Papiersorten, teils zur Verbesserung, teils zur Verbilligung zugesetzt. Farbstoff vermag bei ungebleichten Rohmaterialien die häufig unangenehm empfundene braungelbe Naturfarbe der Fasern zu verdecken und auf gebleichten und ungebleichten Rohstoffen die äußerst mannigfaltigen Farbtöne hervorzurufen, die im Papierhandel verlangt werden.

Nach gehörigem Durchmahlen im Ganzzeugholländer und Zusatz von Leim-, Füll- und Farbstoff wird der Papierbrei hauptsachlich auf Langsieb- oder Rundsieb-Papiermaschinen zum Faserfilz in Papierblattform in endlosen Bahnen verarbeitet. Für sehr edle Papiere in Bogenform (Wertpapiere, Zeichenpapiere) steht auch noch das Schöpfverfahren im Gebrauch. Auch das auf dem Maschinensieb gebildete Papierblatt wird gepreßt, dann getrocknet, meist auch noch geglättet (satiniert) und auf Format geschnitten.

Das Hand- oder das Maschinensieb trägt in aufgehefteten Drähten das Wasserzeichen, das sich im fertigen Papier als dünnere und darum durchscheinende Stellen abhebt.

Physikalisches Verhalten: Die physikalischen Eigenschaften der Papiere entsprechen naturgemäß denen der Rohstoffe, der Zellstoffe. Sie sind unter dem Stichwort „Zellstoffe“ geschildert. An dieser Stelle verlangen daher nur einige besondere Eigenschaften der zu Papierblättern verfilzten Faserstoffe eingehendere Besprechung.

Die *Ausdehnung durch Feuchtigkeit* und die Schrumpfung beim Wiedereintrocknen sind Eigenschaften, die beim Bedrucken von Papier, insbesondere mit mehreren Farben bei Kunstdrucken, Landkarten u. dgl. eine wichtige Rolle spielen. Je geringer die Volumveränderungen sind, die bei dem notwendigen Feuchten der Papierbogen vor sich gehen, um so wertvoller ist ein solches Papier für Druckzwecke. Dieses Ziel kann durch Auswahl der Rohstoffe und durch geeignete Behandlung dieser bei der Papierherstellung wohl erreicht werden.

Lichtdurchlässigkeit der Papiere ist für manche Verwendungszwecke eine sehr störende Eigenschaft. Gute Druckpapiere sollen nicht durchscheinen, damit der Druck der zweiten Seite des Papierblattes beim Lesen der ersten Seite nicht stört, andererseits ist Lichtdurchlässigkeit bei Kopierpapieren oder Pauspapieren erwünscht. Die Lichtdurchlässigkeit hängt ab von der Faserart. So verleihen beispielsweise Sulfitzellstoffe dem Papier einen glasigen Charakter, während Baumwollfasern wenig durchscheinen. Von Einfluß sind aber auch die Vollendungsarbeiten. Durch Satinieren (Glätten) kann die Durchsichtigkeit sehr gesteigert werden, wie dies z. B. bei Fertigung der Pergamynpapiere absichtlich geschieht.

Wärmeleitung: Charakteristisch für Papiere ist deren schlechte Wärmeleitung. Papiere, noch dazu in mehreren Lagen mit ruhenden Luftschichten zwischen den einzelnen Lagen, liefern eine vorzügliche Isolation, teils durch die eigene schlechte Wärmeleitung, teils durch die der ruhenden Luftschichten zwischen den Fasern des Papierblattes.

Von der Leitung der *Elektrizität*, bzw. der Isolationsfähigkeit gilt das bei den Zellstoffen Gesagte. Bei hohem Isolationsvermögen kann übrigens geringe Durchschlagsfestigkeit[1]) vorhanden sein. In der Form von Papier werden die Zellstoffe für genannte Zwecke meist nicht allein, sondern in Verbindung mit Harzen angewendet.

Saugfähigkeit: Für viele Papiere, z. B. für Lösch- und Filtrierpapiere ist die Eigenschaft der Saugfähigkeit von großer Bedeutung. Je schneller ein Papier Flüssigkeiten aufsaugt und in sich verbreitet, je mehr Flüssigkeit ein Papier aufsaugen kann, desto besser ist dessen Saugfähigkeit.

Sie hängt ab von der Aufnahmefähigkeit der Fasern selbst für die betreffende Flüssigkeit (Imbibition) und der Aufsaugung in den Faserzwischenräumen, die feine Kapillarräume darstellen (Kapillarenanziehung). Je elastischer und poröser das Papierrohmaterial ist, desto besser ist die Kapillarenanziehung ausgebildet; am besten bei der Baumwolle, gut auch noch bei Natronholzzellstoffen, schlechter bei Sulfitzellstoffen.

Leimfestigkeit: Bei der Leimfestigkeit von Papieren handelt es sich um eine der Saugfähigkeit gegensätzliche Eigenschaft. Leimfest sind Papiere dann, wenn sie dem Eindringen von Flüssigkeiten möglichst hohen Widerstand entgegensetzen. Meist handelt es sich um Widerstandsfähigkeit gegen Tinte, aber auch Widerstand gegen Druckerschwärze, photographische Bäder und Streichmassen kommen in Betracht. Bei der Tintenfestigkeit handelt es sich meist um Flüssigkeiten von saurer Reaktion. Die Streichmassen enthalten auch alkalische Bestandteile, gegen die das Papier Widerstandsfähigkeit besitzen soll.

Die *Festigkeit* des Papiers ist der Widerstand gegen Zerreißung parallel oder senkrecht zur Papierebene oder gegen die Einwirkung regellos gerichteter Kräfte beim Knittern und Zusammenfalten. Der Faserfilz, der die Papiere zusammensetzt, findet seinen Zusammenhalt durch die Oberflächenanziehung, bzw. durch Reibung, die sich dem Auseinanderziehen der Fasern entgegensetzt. Erhebliche Rauheit der Faseroberfläche verursacht große Reibung zwischen den Fasern, ebenso starkes Aufeinanderpressen der Fasern, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Leim; solche wird insbesondere aber durch innige Verschlingung der Fasern, durch gute Verfilzung bedingt und dadurch hohe Festigkeit der Papiere erreicht. Die Verfilzungsfähigkeit der Fasern setzt eine gewisse Länge voraus. Je kürzer die Fasern, um so schwieriger ist es, gute Verfilzung zu erzielen, so z. B. bei dem kurzfaserigen Holzschliff und Strohstoff im Gegensatz zu den langfaserigen Spinnfaserstoffen aus Baumwolle und Flachs. Natürlich hängt die Festigkeit der Papiere auch von der Zerreißfestigkeit der Fasern selbst ab; diese wird im allgemeinen um so größer sein, je dicker die Fasern sind. Aber eine zu große Dicke der Fasern ruft Starrheit der Fasergebilde und damit wieder Beeinträchtigung der Verfilzbarkeit hervor. Starre, dicke Fasern sind auch nicht genügend biegsam, brechen leicht ab, sind nicht knickfest. Auch eine gewisse Weichheit der Faser ist daher Vorbedingung für gute Verfilzung. Dünne, lange, weiche Fasern, wie sie die Baumwolle und der Flachs liefern, sind deshalb am besten zur Erzeugung von festen Papieren geeignet.

Sehr wesentlich für die Festigkeit der Papiere ist völlig gleichmäßige Durcheinanderlagerung im Stoffbrei und im fertigen Papier. Diese bringt eine gleichmäßige Verfilzung an allen Stellen des Papierblattes mit sich. Bei Hand- oder Büttenpapieren ist sie verhältnismäßig leicht erreichbar; bei diesen ist deshalb die Zerreißfestigkeit in allen Richtungen des Papierblattes ziemlich gleich groß. Bei Maschinenpapieren ist jedoch die Zerreißfestigkeit in der Laufrichtung der Maschine erheblich größer, als in der Querrichtung, weil bei der Vorwärtsbewegung des Papierbreies auf dem Maschinensieb eine Strömung und damit Gleichlagerung der Fasern unvermeidlich ist. Bevor die Fasern selbst bei Zugkräften, die auf das Papier wirken, reißen oder voneinander abgezogen werden, erleidet das Papier eine gewisse Dehnung, die sehr verschiedene Werte annehmen kann. Eine hohe Dehnung ist im allgemeinen günstig für die Festigkeitseigenschaft der Papiere.

Die Festigkeit der Papierfasern kommt auch zur Geltung bei den Vollendungsarbeiten, die mit dem Papierblatt vorgenommen werden. Beim Glätten oder Satinieren können nicht genügend geschmeidige oder weiche Fasern zerquetscht werden, was der Festigkeit der Papiere natürlich abträglich sein muß, während elastische, weiche Fasern durch hohen Druck der Satinierapparate (Kalander) nur einander angenähert werden, womit infolge der Erhöhung der Reibung eine Festigkeitszunahme verbunden sein kann.

Die Festigkeit der Papiere wird endlich auch von den Zusatzstoffen bedingt, die außer den Fasern im Papierblatt vorhanden sind. Während Leimstoffe wie Tierleim, Harzleim und Stärke die Festigkeit erhöhen, wird sie erniedrigt durch den vielfach üblichen und notwendigen Füllstoffzusatz.

Von Bedeutung für die Beurteilung der Papiere ist auch die Glätte. Bei Papieren, die zur Wiedergabe von Abbildungen dienen sollen, ist meist eine sehr hohe Glätte erforderlich; auch bei Schreibpapieren, die mit Stahlfedern beschrieben werden sollen, ist eine hohe Glätte Vorbedingung, während beispielsweise bei Zeichenpaier eine gewisse Rauheit erhalten bleiben muß. Je nach dem Verwendungszweck der Papiere kann daher Glätte von Vorteil oder Nachteil sein. Die Glätte wird stark beeinflußt durch Füllstoffe.

Auch die Farbe der Papiere ist eine Eigenschaft von erheblicher Bedeutung. Die Naturfarbe der Papiere ist entsprechend

der Färbung der Rohfasern ein Gelbbraun oder Grau. Für viele Zwecke aber, z. B. für Schreibpapiere, wird rein weiße Farbe bevorzugt, wie sie durch Bleiche und Füllstoffzusatz erreicht wird, während für viele andere Zwecke eine lebhafte Färbung erwünscht ist. Bei weißen und farbigen Papieren ist für die Beurteilung der Papiere die Reinheit und Gleichmäßigkeit der Weiße oder der Farbe von erheblicher Bedeutung.

Die *chemischen Eigenschaften der Papiere* sind die der Rohstoffe, zu denen außer den Faserstoffen selbst die etwa mitverwendeten Leim-, Füll- und Farbstoffe zählen. Die Gegenwart der letztgenannten Stoffe beeinflußt natürlich die chemischen Eigenschaften der Faserstoffe.

Verhalten gegen chemisch-technische Einwirkungen: Das Verhalten der Papiere gegen solche Einflüsse ist durchaus abhängig von der Zusammensetzung. Je reiner das Papier, d. h. je freier es von verholzten Fasern ist, um so größer ist seine Widerstandsfähigkeit. Reinste Hadernpapiere haben bei gehöriger Aufbewahrung — Abschluß von Licht und Feuchtigkeit — anscheinend unbegrenzte Haltbarkeit, wie das Vorhandensein tausendjähriger Papiere beweist. Durch langdauernde Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit werden die Papiere durch Hydro- und Oxyzellulosebildung brüchig. Bei Anwesenheit verholzter Fasern tritt das Brüchigwerden unter Gilbung außerordentlich rasch ein. Schädlich für die Haltbarkeit der Papiere ist auch langdauerndes Erwärmen auf Temperaturen über 100°, wie sich dies aus dem Verhalten der Rohmaterialien (siehe Zellstoffe) ohne weiteres ergibt. Auch hier ist wiederum die Widerstandsfähigkeit verholzter Materialien weit geringer, als die holzfreier Papiere. Selbstverständlich müssen hohe Wärmegrade ganz vermieden werden, da sie zur Verkohlung, ja Entzündung der Papiere, führen können.

Einteilung der Papiere: Die Papiere erfahren für die verschiedensten Verwendungszwecke eine Einteilung nach ihrer Güte, für die in erster Linie die Wahl des Rohmaterials, in zweiter Linie der Grad der Festigkeit ausschlaggebend sind. Für die edelsten Papiere werden nur Spinnfaserrohstoffe verwendet. Für Papiere mittlerer Güte sind die Holzzellstoffe das Rohmaterial. Für mindere Papiere können auch holzhaltige Rohstoffe Verwendung finden (Nachweis der Verholzung, siehe „Papierprüfung").

Nur bei Papieren, die frei von verholzter Faser sind, kann eine größere Dauerhaftigkeit und Festigkeit gewährleistet werden. Für die Zwecke der Behörde werden die Papiere, die sog. „Normalpapiere", deshalb nach Stoff- und Festigkeitsklassen und Verwendungsklassen gruppiert. Für Stoffklasse I dürfen nur Hadern-, Hanf-, Baumwoll-, Leinenfasern, für Klasse II Hadern und höchstens 25% andere Zellstoffe (besonders Holzzellstoffe), jedoch keine verholzten Fasern verwendet werden. Bei Stoffklasse III dürfen beliebige Zellstoffe, jedoch nicht verholzte Fasern Anwendung finden. Bei Stoffklasse IV sind auch verholzte Fasern zugelassen.

Bei den Festigkeitsklassen wird in der ersten Klasse eine mittlere Reißlänge (Erläuterung s. unten) von 6000 m und eine Knickfestigkeit von 190 Doppelfalzungen verlangt, bei der sechsten und geringsten Klasse genügen 1000 m Reißlänge und drei Doppelfalzungen. Ausschlaggebend für die Ansprüche, die man an die Festigkeit der Ware stellt, ist natürlich der Verwendungszweck. Die Behörden unterscheiden acht Verwendungsklassen mit zahlreichen Unterklassen.

Die Papiere der Verordnungsklassen 1—4 müssen mit einem auf dem Sieb hergestellten Wasserzeichen versehen sein. Dieses Wasserzeichen muß die Firma des Fabrikanten, sowie neben dem Wort „Normal" das Zeichen der Verwendungsklasse erhalten. Hinzufügen einer Inhaltszahl ist zulässig[2]).

Papiersorten und Papierverwendung: Die außerordentliche Mannigfaltigkeit der im Handel befindlichen Papiere, zugleich ihr Verwendungszweck, ergibt sich aus nachstehender Übersicht, die Paul Klemm, Papierkunde, 2. Aufl., Leipzig 1910, entnommen ist.

A. Bildträger- oder Gedankenvermittlungspapiere.

1. Schreibpapiere.

a) Dokumenten-.
b) Bücher-, Geschäftsbücher-, Schreibmaschinen-, Durchschlagpapiere.
c) Brief- oder Postpapier { für Privatverkehr (Bütten)-, Briefumschlag-, Kanzlei-, Konzept-, Schulbücher-, Noten-.

2. Druckpapiere.

Dokumenten- (Sicherheits)-.
Bilderdruck- { Kupferdruck-, lithographischer Druck (Landkarten), Chromodruck, Streich-, Illustrationsdruck-, Naturkunstdruck-.

Werkdruck- { Dünndruck-, Federleicht-, Programmdruck-.
Reklame- { Katalog-, Prospekt-, Anschlag-(Affichen).
Zeitungsdruck-.
(Umschlag).

3. Zeichenpapiere.

Aquarell-,	Meliß-,
Künstler-,	Tauen-,
Schul-,	Entwurf-,
Bau-,	Hantstech-,
Werkstatt-,	Naturpaus-.

B. Saugpapiere.

Lösch-,	(Woll-),
Filtrier-,	Kalander-.
Kopier-,	

C. Hüllpapiere.

Packpapiere { Stroh-, Houdronné-, Manila-, Kraft-, Leder-, Graupack-, Zucker-, Beutel-, Düten-.
Briefumschläge { Aktendeckel-, Umschlag-, Einschlag-, Metalleinschlag- (Nadel-), Rostschutz-, Nahrungsmitteleinschlag-: Pergamyn, Pergamentersatz.

D. Papiere mit Oberflächenpräparation.

Streich-,	Buntpapier-,
Chromodruck-,	Tapeten-.
Kunstdruck-,	

Lichtempfindliche Papiere:
Lichtpaus-,
Photo-.
Übertragungspapiere:
Abpaus-, (Kohle)-, (Karbon)-,
Umdruck-,
Abziehbilder-.
Papiere für verschiedene technische Zwecke:
Schleifpapiere,
Hektographen-,
Gummierte Papiere.

E. Papiere mit Innenpräparation.

Reagenz-,	Diaphanie-,
Räucher-,	Wachs-,
Gift- (Motten)-,	Asphalt-, Teer-,
Ölpaus-,	Dachpappen-.

F. In ihrer Beschaffenheit veränderte Papiere.

Pergament-,
Vulkanisiertes-, Vulkanfiber,
Krepp-.

G. Papierextreme.

a) Extrem dünne Papiere:
Seidenpapiere (Hüllpapiere),
Zigarettenpapiere,
Blumenseiden-,
Putzpapiere.
b) Extrem dicke Papiere.
Karton und Pappe.

Kartonarten (Feinpappen):

Schreib-,	Lösch-,
Druck-,	Postkarten-,
Zeichen-,	Aktendeckel-,
Spielkarten-,	Photo-.

Pappen:

Grau Buchbinder-,	Preß-, (Preßspäne)
Strohpappe,	Jacquard-,
Leder-(Braunholz-),	Schuh-,
Holz-,	Koffer-,
Stanz-,	Dach-,
Präge-,	Asbest-.

Sehr große Mannigfaltigkeit innerhalb der einzelnen Papiersorten besteht in den Papierdicken. Bei dünnsten Seidenpapieren geht die Dicke auf 0,02 mm und das qm-Gewicht auf 12 g herunter, während andererseits Pappen vorkommen, die über 5 mm stark sind.

Unter den aufgezählten Gruppen ist weitaus die wichtigste die der Bildträgerpapiere; die Hauptmenge aller erzeugten Papiere dient Druck- und Schreibzwecken. In zweiter Linie stehen der Menge nach die Hüllpapiere. Der Papierverbrauch für andere Zwecke spielt diesen gegenüber quantitativ nur eine bescheidene Rolle.

Abgesehen von den in der Übersicht erwähnten Papiersonderheiten, bei welchen Fremdstoffe auf oder in das Papier gebracht werden, gibt es unter den aufgezählten Papieren solche, die ihre Besonderheit einer nachträglichen chemischen bzw. physikalischen Bearbeitung verdanken.

Pergament- und Pergamynpapiere: Unter den Papieren, die nachträgliche chemische Veränderung erfahren, spielen die Pergamentpapiere eine besondere Rolle. Durch kurzdauernde Behandlung von Schwefelsäure von 60° Bé (78%) werden die obersten Schichten ungeleimter, holzfreier Papiere in eine schleimige, gallertartige Masse, Amyloid genannt, verwandelt, durch welche die Fasern verklebt werden und dem Papier eine sehr große Festigkeit erteilt wird, die es auch im feuchten Zustand bewahrt.

Nicht verwechselt werden dürfen diese Papiere mit Pergamentersatz- oder Pergamynpapieren, die aus langsam gekochten Mitscherlich-Zellstoffen durch langes Mahlen im Holländer erzeugt werden. Das Mahlen mit stumpfen Messern erzeugt Zellstoffschleim, der das spätere Papierblatt dichtet, es nach Glättung (Satinierung) durchscheinend macht und ihm eine erhebliche Widerstandsfähigkeit gegen Fett (Fettdichtigkeit) verleiht. Derartige Papiere sind daher zum Einschlagen fetthaltiger Nahrungsmittel besonders geeignet.

Vulkanfiber. Diese Papiersonderheit wird durch Imprägnieren von Hadern und Zellstoffpapieren mit starker Chlorzinklösung unter Erwärmen hergestellt. Derartige Papiere können im chlorzinkfeuchten Zustande in ähnlicher Weise wie dünne Pergamentpapiere in schwefelsäurefeuchtem Zustande aufeinandergeklebt und so dicke Pappen und brettartige Gebilde erzeugt werden. Durch systematisches Auslaugen mit Wasser gelingt es, das Chlorzink bis auf geringe Reste basischer Zinksalze zu entfernen und ein Material zu erzeugen, das sich vorzüglich hobeln bohren, drehen, feilen usw. laßt und sich als Isoliermaterial und Lagermaterial als vorzüglich brauchbar erwiesen hat.

Paus-, Öl- und Wachspapier: Für das Abpausen von Zeichnungen usw. können die schon erwähnten Pergament- und Pergamynpapiere dienen. Besser noch sind Papiere geeignet, die durch ein Bestreichen mit trocknenden Ölen (Leinöl oder Firnis) stark durchscheinend gemacht worden sind. An Stelle der Präparation mit Leinöl kann man auch für andere Zwecke eine solche mit Wachs oder Paraffin vornehmen, wodurch die Papiere völlig wasserdicht werden und z. B. zur Herstellung von Trinkbechern, Flaschen für Milch u. dgl. geeignet werden.

Dachpappe: Zur Dachpappe wird gewöhnliche Pappe mit Steinkohlenteer präpariert und nachfolgend besandet, damit ein Zusammenkleben der mit Teer getränkten Pappen verhütet wird. Die Dachpappen dienen als ein gutes, gegen Witterungseinflüsse recht beständiges Dachdeckmaterial.

Durch mechanische Behandlung kann man das sogenannte Krepppapier erzeugen. — Papier, bzw. der für Papierherstellung verwendete Papierfaserbrei wird auch für Erzeugnisse verwendet, bei welchen auf Blattform verzichtet wird, bzw. diese durch Bearbeitung verschwindet. Dazu gehört die Verwendung von Papierbrei zu sogenanntem Papiermaché und zur Herstellung von Filtermassen, die vorwiegend in den Brauereien zum Filtrieren dienen; ferner zur Herstellung von Kalanderwalzen aus Papierscheiben, die auf einen Dorn aufgesteckt werden, zur Herstellung von Spulen, Rollen, ja von Eisenbahnrädern, endlich auch von Garnen und Geweben (s. Textilien) sowie Kunstleder. Papiere sind auch ein Rohmaterial zur Herstellung von Zelluloid; Papiere dienen endlich zum Bekleben von allen möglichen Gebrauchsgegenständen, insbesondere von Wänden (Tapeten, Wandbekleidungen). Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung als Isoliermaterial für Kabel, also für elektrotechnische Arbeiten.

Papierformate: Papiere werden in Rollen und Bogen gehandelt; in den Formaten der Bogen, insbesondere der Bildträgerpapiere existiert eine außerordentliche Mannigfaltigkeit, die anscheinend weit über die wirklich vorhandenen Bedürfnisse hinausgeht. Althergebrachte Formate[3]) sind in nachstehender Übersicht verzeichnet:

Adler	62	×	90	cm,
Atlas	75	×	100	„
Bienenkorb	36	×	45	„
Bischof	38	×	48	„
Colombier	60	×	90	„
Doppel-Elephant	67	×	103	„
Groß-Duodez	47	×	58	„
Imperial	55	×	76	„
Jesus	52	×	73	„
Kanzlei	34	×	42	„
Lexikon	50	×	65	„
Loewen	40	×	50	„
Median	45	×	58	„
Groß-Oktav	45	×	58	„
Klein-Oktav	41	×	51	„
Propatria	34	×	43	„
Quart	47	×	60	„
Regal	49	×	64	„
Register	42	×	53	„
Royal	49½	×	61	„
Stab	38	×	48	„
Super Royal	50	×	70	„

Für besondere Verwendungszwecke gibt es wieder besondere Bezeichnungen. Für Schreibpapiere sind beispielsweise folgende Formate die häufigsten in Deutschland:

Reichsformat	33	×	42	cm,
Diplomat	108	×	164	mm,
Herrn-Billet	100	×	150	„
Groß-Billet	102	×	131	„
Klein-Billet	96	×	120	„

Die Bezeichnungen im Auslande weichen naturgemäß erheblich ab. Vergleichsweise Zusammenstellungen finden sich in Sonderschriften.

Die Fachverbindungen der Papierindustrie haben sich bemüht, Normalformate einzuführen. Es sind folgende 12 Formate festgelegt worden:

Format-Nr.	Maße in cm	Flächeninhalt in qcm
1	33:42	1386
2	34:43	1462
3	36:45	1620
4	38:48	1824
5	40:50	2000
6	42:53	2226
7	44:56	2464
8	46:59	2714
9	48:64	3072
10	50:65	3250
11	54:68	3672
12	57:78	4446

An Stelle dieser Formate hat W. Ostwald[4]) neue vorgeschlagen, die vom Maßverhältnis der Seiten 1 : $\sqrt{2}$ ausgehen. Dieses Seitenverhältnis bleibt nämlich beim Hälften der Bogen erhalten. Nach Möller[5]) sollte man vom Reichsformat 33 × 42 cm ausgehen und dieses derart verkürzen, daß annähernd der Wert 1 : $\sqrt{2}$ oder das Seitenverhältnis 5 : 7 herauskommt. Die erforderlichen Veränderungen bei der Papiererzeugung würden dann nur unbedeutende sein.

Handelsbräuche[6]): Die Papiere werden vielfach nach Buch, Ries und Ballen gehandelt. Von Schreibpapieren umfaßt das Buch 24, bei Druckpapieren 25 Bogen; 20 Buch bilden das Ries und 10 Ries den Ballen. Für die neuen Formate hat sich die Zählung nach 1000 Bogen, die etwa 1 Ballen enthalten kann, eingebürgert.

Für den Handel mit Papieren bestehen in den einzelnen Ländern noch besondere Handelsbräuche, die von den Fachvereinigungen der betreffenden Länder festgelegt worden sind und von Zeit zu Zeit Überprüfung und Abänderung erfahren[7]).

Papierprüfung: Bei der 1883 von Preußen zuerst amtlich eingeführten Papierprüfung werden sowohl physikalische wie chemische Untersuchungen vorgenommen. Wohl stets wird das Quadratmetergewicht bestimmt. Gewöhnlich auf besonders gebauten Wagen wird das Gewicht von 5 Bogen in der Normalbogengröße 33 × 42 cm bestimmt; an der Skala der Wage kann das Quadratmetergewicht ohne weiteres abgelesen werden.

Auch die *Dicke der Papiere* ist eine sehr häufig gemessene Größe, für deren Bestimmung eine Anzahl von Meßapparaten, z. B. von der Firma Schopper konstruiert sind, Apparate, die Messungen bis auf $^1/_{1000}$ mm gestatten.

Die Bestimmung der *Festigkeit* geschieht, um den Widerstand zu messen, den die Papiere dem Biegen, Falzen, Kniffen, Rollen oder Zerreißen entgegensetzen; auch zur Prüfung der etwaigen Einflüsse von Luft, Licht, Wärme und Feuchtigkeit ist die Messung der Zerreißfestigkeit geeignet.

Die Festigkeit der Maschinenpapiere ist in der Laufrichtung weit höher, als in der Querrichtung. Bei Handpapieren sind die Unterschiede geringer, aber auch vorhanden. Um die Laufrichtung eines Papieres zu erkennen, bringt man ein Blatt Papier in Wasser derart, daß die Kante 1 cm unter Wasser taucht. Beim Herausziehen nach einigen Augenblicken bleibt die Kante glatt, wenn das Papier in der Laufrichtung eingesenkt wurde; sie wird wellig, wenn es in der Querrichtung eingesenkt worden ist.

Zur Festigkeitsbestimmung wendet man gewöhnlich Streifen von 180 mm Länge und 15 mm Breite an. Um von zufälligen Unterschieden in der Festigkeit an einzelnen Stellen des Papierblattes unabhängig zu sein, ist es nötig, mindestens 5 Streifen zu prüfen. Diese Streifen müssen sehr sorgfältig mit scharfen Scheren geschnitten werden, damit man scharfe Ränder erhält, weil bei ungleichen Rändern die Ergebnisse stark schwanken können. Für das Schneiden der Musterstreifen sind besondere Schneidapparate konstruiert worden.

Die Zerreißfestigkeit von Papieren wächst mit abnehmender Luftfeuchtigkeit, während zugleich die Dehnung der Papiere abnimmt. Als Normalfeuchtigkeit für die Prüfung der Zerreißfestigkeit gilt 65% Luftfeuchtigkeit, die sowohl im Arbeitsraum, als auch in dem zu prüfenden Papier vorhanden sein muß. Es muß also das zu prüfende Papier einige Stunden lang im Arbeitsraum aufbewahrt werden, damit es die normale Luftfeuchtigkeit annimmt. In einigen Fällen kann man auch bei anderer als der normalen Luftfeuchtigkeit prüfen, muß aber dann Umrechnungsfaktoren anwenden die von Dalén berechnet worden sind.

Der verbreitetste Apparat zur Prüfung der Zerreißfestigkeit ist der Schoppersche Festigkeitsprüfer, der nach dem Prinzip einer Neigungswage konstruiert ist. Der zwischen Klemmbacken eingespannte Papierstreifen wird angespannt durch einen Belastungshebel, der über einer Skala spielt (s. Textilien). Beim Zerreißen wird dieser Hebel automatisch arretiert, so daß man die Belastungszahlen ablesen kann. Die Dehnung wird aus der Messung der Verschiebung der Einspannklemmen erschlossen und ebenfalls durch einen Hebel, der über einer Teilung spielt, sichtbar gemacht. Für rasche annähernde Prüfungen auf der Reise dienen kleine, leicht transportable Apparate, bei welchen

an Stelle der Hebelgewichte Spiralfedern zur Zerreißung Verwendung finden (Schoppers Schnellpapierprüfer).

Die Bruchlast wächst mit Breite und Dicke des zerrissenen Streifens. Um von diesen Faktoren unabhängig zu werden, berechnet man die sogenannte Reißlänge. Die Reißlänge eines Papiers ist die Länge eines Papierstreifens von beliebiger aber gleichbleibender Breite und Dicke, bei welcher der Papierstreifen an einem Ende aufgehängt gedacht infolge seines Eigengewichtes am Aufhängungspunkt abreißen würde. Diese Länge kann aus der Bruchlast und dem Streifengewicht berechnet werden. Nach Hartig berechnet man sie aus der Formel $x = \frac{L}{g} . K$ in Kilometern. K bedeutet die Bruchlast in kg, g das Streifengewicht in g, L die Streifenlänge in mm. Will man sich die Wägung der Streifen ersparen, so kann man auch vom Quadratmetergewicht des Papiers bei der Berechnung ausgehen. Nach Hoyer ist $R = \frac{p}{b . g} = 1000$ km. Es bedeutet R die Reißlänge in Kilometern, p die Bruchlast in kg, b die Breite des Streifens in mm, g das Quadratmetergewicht. In der zuerst genannten Formel von Hartig wird der Bruch $\frac{\text{Streifenlänge}}{\text{Streifengewicht}}$ als Feinheitsnummer der Papiere bezeichnet. Es gibt besondere Tabellen, aus welchen diese Feinheitsnummern entnommen werden können, die dann zur Bestimmung der Reißlänge nur noch mit der Bruchlast multipliziert zu werden brauchen. In der ersten Formel ist das Gewicht des völlig bei 100° getrockneten Streifens zugrunde gelegt. Will man die etwas umständliche Trockenbestimmung vermeiden, so kann man das Gewicht auch bei der Luftfeuchtigkeit von 65% bestimmen, muß aber dann die Reißlänge mit einem Faktor, nämlich mit 1,06 multiplizieren.

An Stelle der Bestimmung der Zerreißfestigkeit zieht man es in einigen Ländern, vor allen Dingen in den Vereinigten Staaten vor, den Widerstand gegen das Durchdrücken der Papiere zu bestimmen. Besonders verbreitet ist der Mullen-Apparat, bei welchem ein Flüssigkeitsdruck auf eine Gummimembran ausgeübt wird, die ihrerseits das eingespannte Papierblatt bis zum Durchdrücken preßt.

Außer der Zerreißfestigkeit kommt in Frage die Bestimmung des Widerstandes gegen Zerknittern und Falzen. Gegenwärtig hat der Schoppersche Falzer große Verbreitung gefunden. Es wird ein Papierstreifen in einen geschlitzten Blechstreifen eingelegt. Durch Hin- und Herbewegung dieses Blechstreifens bei gleichzeitiger Anspannung des Papierstreifens durch Spiralfedern wird eine fortdauernde Falzung des Papierstreifens hervorgerufen. Man zählt die Anzahl der Doppelfalzungen, welche die Bruchkante des Papiers aushält. Es kommen Papiere vor, die weit über 1000 derartige Doppelfalzungen aushalten können, andere wieder brechen nach einigen wenigen Doppelfalzungen.

Die *Dichte* der Papiere ist abhängig von dem spez. Gewicht der Faserart und vom Gefüge der Faserfilze. Die „Räumigkeit" eines Papiers kann aus der Dicke und dem Quadratmetergewicht errechnet werden. Ist D die Dicke des Papiers in mm, Q das Quadratmetergewicht in g, dann ist das scheinbare Raumgewicht — das Gewicht von einer Raumeinheit, von 1 Liter, in kg ausgedrückt — $\frac{Q}{D . 1000}$ kg. Die Werte für diese Größe schwanken in sehr weiten Grenzen schon bei völlig unbeschwerten Papieren, bei solchen, die spezifisch schwere Füllstoffe enthalten, sind naturgemäß die Schwankungen noch größer. Bei unbeschwerten Papieren, beispielsweise bei Löschpapieren, beträgt das Raumgewicht 0,33 kg, bei dichten Pergamynpapieren 1,35 kg. Für Banknotenpapiere wurde der Wert von 0,75 kg gefunden[8]).

Diese Zahlen geben nur das scheinbare Einheitsgewicht an, da bei der Art der Messung die mit Luft gefüllten Hohlräume mitgemessen werden. Das wirkliche Einheitsgewicht[9]) kann nach der Auftriebsmethode ermittelt werden. Es wird das Gewicht eines Glasgefäßes in Luft, Wasser und Öl (Baumöl oder Terpentinöl), ferner das Gewicht des Papiers in Luft und Öl bestimmt und hieraus das Einheitsgewicht berechnet. Aus dem wirklichen und scheinbaren Einheitsgewicht kann man den Porositätsgrad bestimmen, der angibt, in welchem Maße das Papier als Fläche mit Papierstoff angefüllt ist.

Von großer Bedeutung für die Papierprüfung ist auch die Bestimmung des Aschengehaltes. Da die meist verwendeten Faserrohstoffe für Papier durchschnittlich 1% Asche enthalten, deutet ein höherer Aschengehalt auf eine Beschwerung des Papiers mit Leim und Füllstoffen. Die natürliche Asche besteht meist aus Kalk und Kieselsäure, teilweise in Verbindung mit Oxalsäure und Kohlensäure. Als Fremdstoff kommt durch die Harzleimung Tonerde hinzu, wodurch auch bei der Abwesenheit von Füllstoffen der Aschengehalt des Papiers auf 3% steigen kann. Die zur Verbesserung des Aussehens

oder der Bedruckbarkeit zugefügten Füllstoffe (Kaolin, Gips, Schwerspat, Kalk, Asbest) lassen den Aschengahlt noch weiter emporschnellen; Aschengehalte von 10 bis 50%, ja noch mehr Prozent, sind keine Seltenheit. Für die Veraschung genügt ein Porzellanschälchen; besser geeignet ist eine Platinschale. Es sind aber auch eine Reihe von besonderen Aschenwagen durch Post, Schopper, Reimann u. a. konstruiert, bei denen zusammengerolltes Papier, gewöhnlich 1 g an Gewicht, in eine Platinnetzdrahtröhre gesteckt und darin verbrannt wird. Als Wärmequelle ist außer Gas elektrischer Strom sehr geeignet.

Neben den bisher erwähnten Feststellungen ist natürlich auch die Zusammensetzung des Papiers, vor allen Dingen die Art der zur Herstellung verwendeten Fasern für die Papierprüfung von besonderem Interesse. Schon makroskopisch läßt sich leicht feststellen, ob ein Papier — was von besonderer Wichtigkeit ist — verholzte Fasern oder nur holzfreie Fasern enthält. Man kann die Verholzung mit einer Lösung von Anilinsulfat, ferner mit Phlorogluzinlösung, endlich auch mit „Wursters Reagenz" (Dimethylparaphenylendiamin) erkennen. Am verbreitetsten ist die Anwendung einer Phlorogluzinlösung (1 g in 50 ccm Alkohol und Hinzufügen von 25 ccm konz. Salzsäure unmittelbar vor der Prüfung). Bei Anwesenheit verholzter Faser entsteht eine prächtige Rotfärbung. Nach der Tiefe des Farbtons kann man die Menge der verholzten Faser abschätzen. Genauer ist die kolorimetrische Bestimmung der verholzten Faser durch Schätzung im mikroskopischen Bilde. Vor Täuschungen, die durch nach Rot umschlagende Farbstoffe im Papier hervorgerufen werden (Metanilgelb), schützt man sich durch Anwendung von Salzsäure allein, die den Farbenumschlag der Farbstoffe hervorzurufen vermag, nicht aber den von verholzter Faser.

Für die mikroskopische Untersuchung der Papiere muß die Papierprobe zerfasert werden, wozu man meist 5%ige Natronlauge anwendet, worauf nach einigem Einwirken ein Aufkochen mit viel Wasser zu folgen hat. Nach beendeter Kochung wird auf einem Siebe ausgewaschen und in einer Schüttelflasche nach Zusatz von Glasperlen die endgültige Zerfaserung bewerkstelligt. Bei Pergamentpapieren muß man zur Zerfaserung 1 Raumteil konz. Schwefelsäure und 1 Raumteil Wasser verwenden, um die verklebten Fasern voneinander lösen zu können; besser geeignet soll noch gesättigte Kaliumpermanganatlösung sein.[10]).

Zur Färbung mikroskopischer Präparate sind zwei Lösungen im Gebrauch. Die übliche Jodjodkaliumlösung wird aus 20 ccm Wasser, 2 g Jodkalium, 1,15 g Jod und 2 ccm Glyzerin hergestellt. Zur Bereitung der Chlorzinkjodlösung werden zunächst 20 g Chkorzink in 10 ccm Wasser, ferner gesondert 2,1 g Jodkalium und 0,1 g Jod in 5 ccm Wasser gelöst; letztere Lösung wird zur ersteren gefügt. Nach dem Absetzen eines Niederschlages wird die klare Lösung abgegossen und nach Zusatz eines Blättchens Jod verwendet. In der Jodlösung zeigen verholzte Fasern gelbbraune, Zellstoffe graue, Lumpenfasern braune Farbtöne. Die Chlorzinkjodlösung färbt verholzte Faser gelb, Zellstoff blau bis blauviolett, Lumpenfaser weinrot.

Für die genaue Bestimmung der einzelnen Faserarten müssen die anatomischen Merkmale berücksichtigt werden. Man wird Holzzellen an den Tüpfeln oder behöften Poren leicht erkennen; auch für die Nadelholzzellstoffe sind diese Tüpfel charakteristisch, für Strohzellstoffe, die wechselnde Färbungen mit den genannten jodartigen Reagentien ergeben, sind die dickwandigen Oberhautzellen mit wellenförmig gebogenen Rändern sehr charakteristisch. Im übrigen sei für die Unterscheidung der gebräuchlichsten Papierfasern unter dem Mikroskop auf die Sonderwerke hingewiesen.

Der Mengenanteil der einzelnen Faserarten kann von geübten Mikroskopikern mit ziemlicher Genauigkeit nach dem mikroskopischen Bilde abgeschätzt werden.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet die Ermittlung der Ursache von häufig vorkommenden Flecken im Papier; nur bei großer Sachkenntnis können z. B. Bronze-, sowie Pilzflecke erkannt werden.

Ein großer Teil der im Handel befindlichen Papiere ist geleimt. Von Bedeutung ist daher die Feststellung der Leimungsart, ob Tierleim oder (weit häufiger) Harzleim oder andere Leimstoffe, wie Kasein, Stärke, Norgine usw. verwendet worden sind. Beim Auftropfen von geschmolzenem Stearin auf tierisch geleimtes Papier durchdringt dieses das Papierblatt nicht, wohl aber harzgeleimte Papiere. Einfach ist auch die Gerbsäureprüfung auf tierischen Leim: Der durch Auskochen mit Wasser gewonnene Papierauszug wird nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit verdünnter Jodjodkaliumlösung von Stärke befreit, das Filtrat mit einer Spur Alaun und Gerbsäurelösung versetzt. Ein flockiger, sogleich entstehender Niederschlag zeigt Tierleim an. Genauer noch ist die Schmidtsche Probe mit verdünnter Salpetersäure und Ammoniummolybdat, ein Reagens, das einen flockigen, weißen Niederschlag her-

vorruft, wenn Tierleim vorhanden ist. Täuschungen durch Kaseingegenwart können vermieden werden, da dieses schon mit Salpetersäure allein einen Niederschlag gibt. Die Menge des Tierleims erfahrt man am besten durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Zur Prüfung auf Harzleim genügt meist Auftropfen von Äther auf das zu prüfende Papierblatt; nach dem Verdunsten zeigt sich bei Gegenwart von Harzleim ein Harzrand im Papier, besonders, wenn das Papierblatt gegen das Licht gehalten wird.

Nicht nur die Art der Leimung, sondern auch der Grad der Leimfestigkeit ist für die Papierprüfung von Wichtigkeit. Die gebräuchlichste Prüfung auf Leimfestigkeit wird mit Normaltinten vorgenommen (am besten mit einer Ziehfeder), mit denen man verschieden breite, sich kreuzende Striche auf dem Papier zieht. Aus dem Auslaufen der Tintenstriche und ihrem Durchschlagen kann der Grad der Tintenfestigkeit beurteilt werden. Empfehlenswert ist die Ergänzung dieser Prüfung durch die Tintenschwimmethode von Klemm: Das zu untersuchende Papierblatt läßt man 10 Minuten auf Tinte schwimmen und prüft, ob und an wievielen Stellen die Tinte nach der Rückseite des Papierblattes durchgeschlagen ist.

Wie die Tintenfestigkeit für die Schreibpapiere, ist die Fettdichtigkeit für die zur Verpackung von fetthaltigen Nahrungsmitteln verwendeten Papiere von Bedeutung. Eine einfache, in sehr vielen Fällen ausreichende Probe ist die Blasenprobe. Man läßt die Flamme eines Streichholzes auf ein Stückchen Papier wirken. Ist es fettdicht, so entstehen Blasen, verursacht durch die Entwicklung von Dampf mit Säuren, der infolge der dichten Oberflächenbeschaffenheit nur schwer entweichen kann. Sicherer ist es, mit Terpentinöl oder besser noch mit Schweineschmalz zu prüfen, ob man Öl oder Fett durch das zu prüfende Papierblatt auf untergelegtes Schreibpapier durch Verreiben mit dem Finger durchtreiben kann.

Eine lästige Erscheinung beim Lagern von Papier an der Luft ist das mehr oder weniger rasche Vergilben, das besonders bei holzschliffhaltigen Papieren sehr leicht eintritt und meist mit einem Brüchigwerden verbunden ist. Das Vergilben kommt aber auch bei holzschlifffreiem Papier in Betracht. Die Prüfung auf Vergilben kann, abgesehen von direkten Belichtungsproben im Sonnenlicht, durch Bestimmung von Eisenseifen geschehen, die nach Klemm im vergilbenden Papier vorhanden sind. Nach Klemm sind diese Eisenseifen die häufigste Ursache des Vergilbens. Sie werden mit Äther-Alkohol-Gemisch (1 : 2) aus dem Papier ausgezogen und der Eisengehalt des Rückstandes wird nach dem Verdunsten des Äthers kolorimetrisch bestimmt. Auch auf Gegenwart von Harzleim wird übrigens die Vergilbung von holzfreiem Papier zurückgeführt.

Schädlich für Papiere ist ein Gehalt an Chlor und freier Säure besonders dann, wenn die Papiere zum Einwickeln von Metallwaren bestimmt sind. Im wäßrigen Auszug kann freies Chlor an der Blaufärbung bei Jodkaliumstärkezusatz erkannt werden. Auf freie Säure prüft man mit Kongorotlösung, die bei Anwesenheit einigermaßen erheblicher Säuremengen einen Farbenumschlag nach blau zeigt.

Bei Löschpapieren wird die eingangs erwähnte Saugfähigkeit durch Messung der Höhe bestimmt, bis zu welcher Wasser binnen 10 Minuten in einem 15 mm breiten und 180 mm langen Streifen aufsteigt.

Bei Filtrierpapieren kann zur Bestimmung der Filtriergeschwindigkeit die Zeit in Sekunden gemessen werden, die bei einer Druckhöhe von 50 mm durch eine Fläche von 10 qcm zum Durchlaufen von 100 ccm Wasser erforderlich ist. Als Ergebnis der Prüfung, die zweckmäßig in einem von Herzberg entworfenen Apparat erfolgt, wird die Wassermenge angegeben, die in einer Minute bei einem Wasserdruck von 50 mm und einer Wasserwärme von 20° durch 100 qcm Papier läuft.

Bei Druckpapieren, bei Briefumschlag- und Pergamynpapieren ist die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit zuweilen erforderlich. Nach dem Verfahren von Klemm stellt man fest, wie schwer und dick ein Papier sein muß, damit Licht von bestimmter Stärke nicht mehr durchdringt. Der Apparat besteht aus einem Beobachtungs- und Beleuchtungsrohr, welch letzteres eine Hefner-Altenecksche Amylazetatlampe von Normalkerzenstärke enthält. Zwischen beide Rohre schaltet man nach und nach so viel Papierblättchen ein, bis das Licht der Lampe nicht mehr durchscheint. Der absolute Durchlässigkeitswert wird als ein Bruch angegeben, dessen Zähler 1, dessen Nenner die Anzahl der Blättchen ist.

Erwähnung verdient endlich noch Messung der Luftdurchlässigkeit, die bei Hüllpapieren, die für Tee und Kakaoverpackung bestimmt sind, begreiflicherweise möglichst gering sein sollte. Nach Dalén saugt man in einer besonders zusammengestellten Apparatur Luft durch ein eingespanntes Papierblatt. An einem Manometer wird der Druck, der auf dem Papierblatt lastet, gemessen.

Neuerdings hat K. Kieser einen Apparat

zur Messung des Glanzes der Papiere ausgebildet[12]).

Volkswirtschaftliches: Über die in Deutschland und von der Welt erzeugten Mengen Zellstoff vgl. „Zellstoffe“. Zur Papiererzeugung dienen außer Zellstoff in sehr erheblicher Menge der Holzschliff, von dem Deutschland 1912 720000 t im Werte von 62,6 Mill. M. erzeugte. Deutschland führte im Jahre 1913 3621 t Holzschliff im Werte von 362000 M. ein und führte im gleichen Jahre 7507 t im Werte von 653000 M. aus. Außer Zellstoff und Holzschliff wurden verarbeitet:

80000	t	Strohzellstoff,
120000	t	Lumpen,
100000	t	Gelbstrohstoff,
100000	t	Leim,
200000	t	Füllstoff, insgesamt
2 200000	t	Material,

die in Deutschland auf Papier verarbeitet wurden und einen Wert von 520 Mill. M. darstellten. Aus diesen Angaben ergibt sich, daß Holzschliff und Zellstoff die Rohmaterialien für die überwiegende Mehrzahl aller Papiere und Pappen sind. — Zur Erzeugung des Holzschliffes waren 1,6 Mill. fm Holz erforderlich.

Die *Welterzeugung* an Holzschliff belief sich 1911 bzw. 1912

in Deutschland	auf	720 000 t,
„ Österreich	„	141 000 t,
„ Finnland	„	150 000 t,
„ Schweden	„	350 000 t,
„ Norwegen	„	400 000 t,
„ Kanada	„	920 000 t,
in den Verein. Staaten	auf	1 500000 t.

so daß also die Welterzeugung an Holzschliff 4 Mill. t überschreiten mag. Bei einer Erzeugung von 45 Mill. t Zellstoff wird man unter der Voraussetzung, daß auch bei der ausländischen Erzeugung etwa im gleichen Verhältnis wie bei der deutschen, Holzschliff und Zellstoff die Hauptrolle spielen, eine Welterzeugung von über 10 Mill t Papier und Pappe für das Jahr 1912 annehmen können. Nach Krawany[11]) wurden 1908 7866000 t Papier und 1576000 t Pappe im Werte von 2763 Mill. M. bzw. 317 Mill. M. erzeugt.

Literatur:

A. Einzelwerke.

Dahlheim, Taschenbuch für den praktischen Papierfabrikanten, 3. Auflage, Leipzig 1896.

Dalen, Chemische Technologie des Papiers, Leipzig 1911.

Herzberg, Papierprüfung, 4. Auflage, Berlin 1915.

Carl Hofmann, Praktisches Handbuch der Papierfabrikation, 2 Bde., 1886—1897.

Ernst Kirchner, Technologie der Papierfabrikation, Biberach a. d. Riss.

P. Klemm, Handbuch der Papierkunde, 2. Aufl., Leipzig 1910.

Derselbe, Papierindustriekalender. Mit Literaturübersichten; erscheint alljährlich.

St. Mierzinski, Handbuch der Papierfabrikation, 3 Bde, Wien und Leipzig 1886.

B. Possanner von Ehrenthal, Zellstoff und Papier, Ergänzungswerk zu Muspratts Chemie, Braunschweig 1919, S. 988 bis 1003.

Derselbe, Die Papierfabrikation, Leipzig 1913.

Ernst Müller, die Praxis der Papierfabrikation, 2. Aufl., Berlin 1919.

Schwalbe und Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, Berlin 1909, Springer.

R. B. Griffin und A. D. Little, The chemistry of paper-making, New York 1894. (Vergriffen.)

Cross u. Bevan, Textbook of papermaking, 3. Aufl. 1907.

R. W. Sindall, Paper Technology, London 1906.

Henry Stevens, The paper mill Chemist, London.

Ein ausführlicheres Literaturverzeichnis steht in den Einzeljahrgängen des „Papier-Industrie-Kalenders“.

B. Zeitschriften:

„Papier-Fabrikant“, „Papier-Zeitung“, Wochenblatt für Papierfabrikation“, „Holzstoff-Zeitung“, Schriften des „Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker“: Auszüge aus der Literatur der Zellstoff- und Papier-Fabrikation, chemischer Teil, verfaßt von Carl G. Schwalbe; mechanischer Teil, verfaßt von P. Geißler, erscheint vierteljährlich in der „Papier-Zeitung“ und im „Wochenblatt für Papierfabrikation“ und außerdem als Sonderdruck.

„Centralblatt für die Papier-Industrie“ (Wien).

„Le papier“ (Paris).

„Worlds paper trade review“ (London).

„Paper“ (New York).

„Pulp and Paper Magazine“ (Canada).

„Svensk Pappers-Tidning“ (Stockholm) u. a. m.

1. Bültmann, Kunststoffe **9**, 49, 65, 91 (1919).
2. Verzeichnis der eingetragenen Normalwasserzeichen in den Einzel-Jahrgängen des „Papier-Industrie-Kalenders“. Internationale Papierstatistik Berlin und Wien (1911).
3. Albert Zoebisch, Papierformate, Berlin Verlag der „Papier-Zeitung“.
4. W. Ostwald, „Papier-Zeitung“ **43**, 2433 (1919). Hierzu auch: Beka, „Papier-Zeitung **44**, 73 (1919).
5. Möller, „Papier-Zeitung“ **44**, 383 (1919); ferner: Vereinheitlichung der Papierformate in Frankreich: „Papier-Zeitung“ **44**, 1488 (1919);

Mirus, Wochenbl. f. Papierfabr. **50**, 2529 (1919), Nr. 40.

Vereinheitlichung der Papierformate: ebenda 3318, Nr. 51; Papier-Ztg. **44**, 3165 (1919), Nr. 97; 3325, Nr. 101.

Normalgrößen für Zeichnungen, Geschäftspapiere und Bücher: Papier-Ztg. **44**, 1651 (1919), Nr. 55.
Papiernormung in Schweden: Papier-Ztg. 44, 2052 (1919), Nr. 67.
6. Albert Zoebisch, Handelsbezeichnungen für Papier und Pappe, Berlin Verlag der „Papier-Zeitung".
7. Paul Klemm, Papierkunde; ferner Paul Klemm in den verschiedenen Jahrgängen des „Papier-Industrie-Kalenders".
8. Herzberg, Papierprüfung, 4. Aufl., Berlin (1915) S. 71.
9. Papierfabrikant **17**, 472 (1919).
10. Bartsch, „Papier-Zeitung" **43**, 573, (1918).
11. Krawany, Internationale Papierstatistik Berlin u. Wien 1911 und Einzelaufsätze im „Zentralblatt für die österr.-ung. Papierindustrie".
12. Kieser, Ztschr. f. angew. Chemie, **1919**, 357.

C. G. Schwalbe.

Papiere, photographische, s. Photogr. Mat. F.
Papiergarn s. Textilien B, III, 13.
Pappel s. Holz VII, 22.
Parabalsam s. Harze A, 14, b.
Paraffin s. Braunkohlenteer 5.
Paraform(aldehyd) s. Aldehyde 1; Desinfektionsmittel 85.
Paraldehyd s. Aldehyde 2.
Paragan s. Desinfektionsmittel 12.
Paragummi s. Kautschuk.
Paramin s. Photogr. Mat. C, 20.
Paraminophenol s. ebda. C, 18.
Paranaphtolin s. Fette II, F.
Paranitranilin s. Nitraniline c.
Paranitranilinrot s. Farbstoffe III.
Paraöl s. Fette II, F.
Paraphenylendiamin s. Photogr. Mat. C, 21.
Paraseife s. Fette II, F.
Paratoluidin s. Toluidine 3.
Parianzement s. Steine V, A, 2; s. a. Natriumaluminiumsulfat.
Pariser Blau s. Farbstoffe I, 7; **-gelb** ebda. I, 20; 12; **-lack** ebda. I, 43; **-rot** ebda. I, 100; 31; s. a. Mennige; **-schwarz** s. Farbstoffe I, 81; — **Talmigold** s. Gold (goldähnl. Leg.); Legierungen I, b, 1; **-weiß** s. Farbstoffe I, 50.
Parisol s. Desinfektionsmittel 86.
Parol s. ebda. 109.
Parsons Manganbronze s. Legierungen I, b, 5.
Parsons Weißmessing s. Legierungen I, b, 3.
Pâte de riz s. Steine I, 17.
Patentalbumin s. Eiweiß 2.
Patentgelb s. Farbstoffe I, 12; s. a. Bleichlorid.
Patentgrün s. Farbstoffe I, 51.
Patentgummi s. Faktis, Technologisches.
Patentrot s. Farbstoffe I, 100.
Patronenmessing s. Legierungen I, b, 2.
Pearl hardening s. Kalziumsulfat.
Pech s. Steinkohlenteer 2.
Pechkohle s. Brennstoffe 3; Steine I, 9.
Pechkoks s. Steinkohlenteer 2.
Pechöl s. ebda.
Pechstein s. Steine I, 18.
Pefkos s. Gerbstoffe 28.
Pegamoid s. Plastische Massen 1.

Pentachloräthan. Chem. Zus. C_2HCl_5. Mol.-Gew. 202,3. C: 11,86%, H: 0,50%, Cl: 87,64%. In seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Tetrachloräthan ähnlich. Siedep. bei 738,5 mm 159°. Dampfdruck bei 20° 7 mm. Spez. Wärme bei 20°: 0,266, Verdampfungswärme (ber.) 43,64 kcal. Ausdehnungskoeffizient 0,0009097. Gefrierp. bei —22° C. Spez. Gew. D_{15} = 1,685. Wirkt in trockenem Zustande auf Metalle nicht ein. In feuchtem Zustande greift es besonders in der Hitze Schmiedeeisen an, verhält sich gegen die übrigen Metalle ähnlich wie das Tetrachloräthan (s. d.). Bei der Behandlung mit Alkalien findet unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Bildung von Perchloräthylen, C_2Cl_4, statt. Pentachloräthan ist weniger flüchtig und besitzt schwächeren Geruch als Tetrachloräthan.

Verwendung: Wie Tetrachloräthan, ferner zur Herstellung von Perchloräthan durch Kochen von Pentachloräthan mit Kalkschlamm.

Preis: Pentachloräthan 1 kg M. 4,50.

Bezugsquellen:
E. Merck, Darmstadt.
E. de Haen, chem. Fabrik „List" in Seelze bei Hannover.

Literatur:

Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. I, Berlin-Wien 1914.

Ed. Schenk.

Perautan s. Desinfektionsmittel 12.
Perborate s. Borsäure.
Perborax s. Desinfektionsmittel 37.

Perchloräthan (Perchloräthylen, Tetrachloräthylen). Chem. Zus. C_2Cl_4. Mol.-Gew. 165,8. C: 14,48%, Cl: 85,52%. Siedepunkt bei 738,5 mm: 119°, Dampfdruck bei 20° C: 17 mm. Spez. Wärme bei 20° 0,216. Bildungswärme (flüssig) = +45,5 kcal. Verdampfungswärme (berechnet) 51,59 kcal. Ausdehnungskoeffizient: 0,001078. Gefrierp. —19°. Spez. Gew. D_{15}: 1,624. In seinen Eigenschaften dem Trichloräthylen (s. d.) ähnlich. Gegen Metalle ist es wie

Trichloräthylen indifferent, dagegen ist es gegen Chlor und Alkalien sehr empfindlich.
Verwendung: Dient an Stelle von Chloroform zur Extraktion von ätherischen Ölen, sowie im Haushalte wegen seines schwächeren Geruches als Detachiermittel.
Preis: Perchloräthan 1 kg M. 5,50.
Bezugsquellen:
E. de Haen, chem. Fabrik „List" in Seelze bei Hannover.
E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. I, Berlin-Wien 1914.

Ed. Schenk.

Perchloräthylen s. Perchloräthan.
Perchloratsprengstoffe s. Sprengstoffe V, 8, b.
Pergamentleim s. Leim.
Pergamentpapier s. Papier.
Pergamyn s. Papier.
Perglyzerin s. Glyzerin.
Perhydrol s. Desinfektionsmittel.
Peridot s. Steine II, B, 16.
Perillaöl, Konstanten s. Fette II, A.
Perkaglyzerin s. Glyzerin.
Perlgrau s. Farbstoffe I, 96.
Perlgrund s. Plastische Massen 1.
Perlweiß s. Farbstoffe I, 93.
Perlit s. Steine I, 18.
Permanentgelb s. Farbstoffe I, 5; **-grün** s. ebda. I, 21; **-rot** ebda. I, 13; **-weiß** ebda. I, 6; s. a. Bariumsulfat.
Permanganate s. z. B. Kaliumpermanganat.
Permonit s. Sprengstoffe V, 8, b.
Permutit s. Wasser X.
Perocid s. Seltene Erden (Verwendbarkeit).
Persalit s. Kaliumperchlorat.
Persearinde s. Gerbstoffe 21.
Persil s. Seife.
Persische Beeren s. Farbstoffe I, 32.
Persischgrün s. ebda. I, 51.
Persischrot s. ebda. I, 25.
Pertit s. Sprengstoffe V, 5, c.
Perubalsam s. Harze A, 14, c; Desinfektionsmittel 121.
Perugen s. Harze A, 14, c.
Peruol s. ebda.
Perusalpeter s. Natriumnitrat.
Perusilber s. Legierungen II, a.
Peruskabin s. Desinfektionsmittel 121.
Petarden s. Sprengstoffe VI, a.
Petroklastit s. ebda. V, 1.
Petroläther s. Fette I, 2.
Petroleum s. ebda. I, 3.
Petroleumäther s. ebda. I, 2.
Petrolith s. Steine V, L.
Pewtermetall s. Legierungen V, B, 4.
Pfeifen, keramische s. Tonwaren.
Pfeifenstein s. Steine I, 22.
Pfeifenton s. Farbstoffe I, 18.
Pfeilringspalter s. Fette II, E.
Pferdefett, Konstanten s. Fette II, A.
Pferdefußöl s. Fette II, C, 6.
Pferdehaare s. Textilien A, III, a, 10.
Pflanzenfarbstoffe s. Farbstoffe I.
Pflanzengummi s. Kitte 5.
Pflaumenbaum s. Holz VII, 23.
Phenol s. Steinkohlenteer 11; Desinfektionsmittel 87.
Phenolin s. Desinfektionsmittel 103.
Phenolschwefelsäure s. ebda. 88.
Phenolsulfosäure s. ebda. 88.
Phenostal s. ebda. 91.
Phenylendiamin s. Photogr. Mat. C, 20, 21.
Phobrol s. Desinfektionsmittel 110.
Phönixputz s. Steine V, L.
Phonolith s. Steine II, J, 22.
Phosgen s. Kohlenoxychlorid.
Phosphate s. d. Basen, z. B. Ammoniumphosphat.

Phosphor: franz.: phosphore; engl.: phosphorus.
Chemisches Zeichen: P.
Atomgewicht: 31.
Molekulargewicht: $P_4 = 124,0$.

a) *Gelber Phosphor* ist in destilliertem Zustand eine wachsähnliche, durchscheinende, fast farblose Masse vom spez. Gew. 1,83. Bei gewöhnl. Temperatur ist er weich und zähe, beim Abkühlen auf 0° wird er brüchig. Schmp. 44,4°, Sp. 287°. Der geschmolzene Phosphor hat bei 44,4° C das spez. Gew. 1,74529. Kühlt man Phosphor aus dem Schmelzflusse rasch ab, so wird er trübe und fettglänzend. Bei 34,3° wird er spröde, wobei er sich leicht zu Pulver zerstoßen läßt. Geschmolzener Phosphor bildet ein wasserhelles Öl. Spezifisches Brechungsvermögen: 0,4816. Spezifische Wärme zwischen 13 und 36°: 0,202. Schmelzwärme für 1 kg: 4,74 kcal. Verdampfungswärme bei 287° für 1 kg: 130,4 kcal. Verbrennungswärme $P_2 + 5\,O = P_2O_5 + 369{,}4$ kcal. Gelber Phosphor leuchtet an der Luft im Dunkeln. Nichtleiter des elektr. Stromes. Am Sonnenlichte wird Phosphor bald gelb und überzieht sich mit einer undurchsichtigen, rötlich-weißen Schicht.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther, Chloroform und Chlorschwefel, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid, Isobutylalkohol, Benzol, flüssigem Ammoniak, schwefliger Säure und flüssigem Zyan.

Gelber Phosphor oxydiert sich an feuchter Luft leicht zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Die dabei auftretenden weißen Dämpfe enthalten Phosphorpentoxyd, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon. Phosphor leuchtet im Dunkeln bei Be-

rührung mit Gasen, die Sauerstoff enthalten. In reinem Sauerstoffgas beginnt das Leuchten erst bei einer Temperatur von 27°. An der Luft verbrennt gelber Phosphor schon beim Erhitzen auf 40° C zu Phosphorpentoxyd, wobei eine dichte weiße Rauchentwicklung stattfindet. Auch unter Wasser verbrennt gelber Phosphor, wenn man in geschmolzenem Zustande Sauerstoffgas einleitet. Mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod verbindet sich gelber Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft. Mit den meisten Metallen verbindet er sich, besonders beim Erwärmen, zu Phosphiden. Aus einigen Metallsalzlosungen fällt gelber Phosphor die Metalle aus, z. B. aus Silbernitrat fällt Silber und Silberphosphid (Ag_3P) aus. Salpetersäure oxydiert gelben Phosphor unter Stickoxydentwicklung zu Phosphorsäure.

Gelber Phosphor geht beim Erhitzen in eisernen Gefäßen unter Luftabschluß bei etwa 300° C in die rote Modifikation des Phosphors uber. Aus dieser können die letzten Reste nicht umgewandelten gelben Phosphors durch Natronlauge oder Schwefelkohlenstoff entfernt werden. Bei der Umwandlung von gewöhnlichem in roten Phosphor werden etwa 4 kcal. entwickelt.

Gelber Phosphor wirkt durch Zersetzung des Körpereiweißes stark giftig. Als Gegenmittel wurde Terpentinöl vorgeschlagen, das sich mit Phosphor zu der sog. terpentin-phosphorigen Saure, die unschädlich ist, verbinden soll (H. Köhler u. Schimpf, Dingl. Journ. 199 (1871), 510). Als Gegengift bei Phosphorbrandwunden dient Höllenstein-(Silbernitrat)-Lösung, da durch diese unschädliches Phosphorsilber entsteht (s. oben).

Vergiftungserscheinungen: Schwellung und Geschwüre des Zahnfleisches, Lockerung und Ausfallen der Zähne, Eiterung und Zerstörung des Kieferknochens, Brüchigkeit der Knochen, Durchfall, Abmagerung und Tod. Als beste Mittel bei Phosphorvergiftungen dienen: Magenausspülung, Kaffee, Auflegen von Senfteigen. Fett oder Milch dürfen nicht gegeben werden.

b) *Der rote oder amorphe Phosphor* bildet ein rotbraunes Pulver vom spez. Gew. 2,19, das an der Luft unveränderlich ist. Unter Druck erhitzt schmilzt roter Phosphor erst bei 630°. Beim Erhitzen verdampft er bereits sehr langsam bei 100°. Bei 260° geht der Dampf des roten Phosphors in den des gelben Phosphors über. An der Luft erhitzt, entzündet sich roter Phosphor bei 260° C. Bildungswärme aus gewöhnl. Phosphor für 1 Äquivalentgewicht: 28,246 kcal. Spez. Wärme zwischen 15 und 98°: 0,1705. Verbrennungswärme P_2 (rot) + 5 O = P_2O_5 + 365,7 kcal.

Roter Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Äther, Petroleum, Phosphortrichlorid, löslich in alkoholischer Kalilauge mit tiefroter Farbe, sowie in Phosphortribromid.

Hellroter Phosphor, der nicht giftig und sehr reaktionsfähig ist, ist eine feste Lösung von etwa 30 T. Phosphortribromid und Phosphor. Hellroter Phosphor fällt aus Kupfersulfatlösung metallisches Kupfer. Indigolösung wird beim Kochen völlig entfarbt.

Roter Phosphor wird in der Wärme durch Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) entstehen unter lebhafter Reaktion Phosphortrichlorid und schweflige Säure. Beim Erhitzen oder beim Zusammenreiben mit Kaliumchlorat findet unter lebhafter Lichterscheinung heftige Verpuffung statt. Mit Bleioxyd, Mennige, Quecksilberoxyd, Kaliumbichromat gemischt, verbrennt roter Phosphor beim Berühren mit einer Flamme.

Erhitzt man roten Phosphor im geschlossenen Rohr anhaltend auf 360° C, so entsteht schwarzer Phosphor (Hittorfscher Phosphor) vom spez. Gew. 2,34.

Verwendung: Phosphor dient zur Herstellung von chemischen Präparaten, z. B. von Jodwasserstoffsäure; von Phosphorsulfiden durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel in bestimmten Verhältnissen, z. B. wird Phosphorsesquisulfid erhalten durch Zusammenschmelzen im Verhältnis von 4 Atomen Phosphor mit 3 Atomen Schwefel, Reinigung des Reaktionsproduktes mit Schwefelkohlenstoff und Trocknen des Rückstandes im Kohlensäurestrom bei 200° C. Oder man mischt roten Phosphor mit einem kleinen Überschusse von Schwefel und erhitzt das Gemenge im Kohlensäurestrome bis auf 330° C (J. Mai und F. Schäffer, Ber. chem. Ges. 36, 780). Gewöhnlicher Phosphor diente zur Fabrikation von gewöhnlichen Zündhölzern. Jetzt wird roter und dunkelroter Phosphor verwandt. Die Zündmasse besteht aus 4—7 % Phosphor, Bleisuperoxyd oder Salpeter, Mennige, Braunstein (50 %) und Dextrin als Klebemittel (30—40 %), die mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt und eventl. mit Ultramarin gefärbt werden. Die Reibfläche enthält z. B. bei schwedischen oder Sicherheitszündhölzern roten Phosphor, Schwefelantimon und Dextrin oder 1,0 kg roten Phosphor, 0,25 kg Antimontrisulfid, 0,50 kg Kienruß und 0,3 kg Dextrin. Hellroten

Phosphor erhält man aus gewöhnlichem Phosphor durch anhaltendes Kochen einer Lösung von gelbem Phosphor in Phosphortribromid (Schenck, Ber. chem. Ges. 35, (1902) 351 und 36 (1903) 979). Phosphor dient ferner zur Herstellung von Bronzen, so ist z. B. Phosphorbronze aus 91—95 T. Kupfer, 3—5 T. Zinn und etwa 5 T. Phosphor eine besonders zähe und feste Maschinenbronze. Phosphor dient ferner zum Härten von Metallen, zum Evakuieren von elektrischen Glühlampen, zur volumetrischen Bestimmung von Sauerstoff, für Zündsätze und für Granatfüllungen.

Deutscher Außenhandel in Phosphor nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	Wert in 1000 M.	t	Wert in 1000 M.
1897	260	100	72	300
1901	313	80	149	400
1903	222	60	286	800
1905	198	60	228	700
1907	165	50	165	600
1908	141,1	450	160,0	586
1909	178,6	572	168,2	622
1910	168,9	540	156,9	562
1911	200,2	641	192,0	641
1912	204,9	656	218,9	766
1913	209,0	669	192,2	705

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: Aus Frankreich: 33,9 t, aus Großbritannien: 170,8 t; ausgeführt wurden: Nach der Schweiz: 43,1 t, nach Japan: 69,5 t.

Die Weltproduktion an rotem und weißem Phosphor wird auf etwa 1500 t jährlich geschätzt. Der Verbrauch an Phosphor in Deutschland betrug vor dem Kriege etwa 250 t jährlich.

Preise:

Gelber Phosphor	1 kg M. 3,00
Roter, amorpher Phosphor	1 kg M. 4,50

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Bettenhausen, GmbH., Bettenhausen b. Kassel (Schenckscher Phosphor); Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Gehe & Co., Dresden-N.; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 1, 3.

Ed. Schenk.

Phosphorbronze s. Legierungen I, a.

Phosphore s. Leuchtmassen.

Phosphoroxychlorid, lat.: phosphorus oxychloratus, frz.: oxychlorure de phosphore; engl.: oxichloride of phosphorus.

Chemische Zusammensetzung: $POCl_3$. Mol.-Gew. 155,5; P: 20,7% O: 10,5%, Cl: 68,8%.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruch, die an der Luft stark raucht. Beim Abkühlen erstarrt Phosphoroxychlorid zu einer farblosen, blätterigen Masse vom Schmp. — 1,5°. Siedep. 104,5—105,5° C. Spez. Gew. 1,712. Bildungswärme $P + O + Cl_3 = POCl_3$ (flüssig) + 143,9 kcal.

Phosphoroxychlorid löst zahlreiche Salze und anorganische und organische Verbindungen. Mit Salzen organischer Säuren bildet Phosphoroxychlorid entweder Phosphate oder das Chlorid oder bei Anwendung von mehr Salz das Anhydrid der verwandten Säuren.

Verwendung: Phosphoroxychlorid dient in der organischen Chemie als Halogenüberträger zum Chlorieren und zum Bromieren von organischen Substanzen. Als Ersatz hierfür können die Chlorderivate des Azetylens verwendet werden.

Preise: Phosphoroxychlorid 1 kg 2,50 M., 100 kg 225,00 M.

Bezugsquellen: Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen; Chemische Fabrik Bettenhausen, G. m. b. H. in Bettenhausen b. Kassel; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.; Chemische Fabrik v. Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden; E. de Haen, chemische Fabrik „List" in Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 1, 3.

Ed. Schenk.

Phosphorpentasulfid s. Phosphorsulfide 2.

Phosphorpentachlorid: lat.: phosphorus pentachloratus; franz.: pentachlorure de phosphore; engl.: pentachloride of phosphorus.

Chemische Zusammensetzung: PCl_5.

Molekulargewicht: 208,3; P: 14,89%, Cl: 85,11%.

Gelblich weißes, kristallinisches Pulver, das an der Luft stark raucht. Es sublimiert, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bei 140—160°, wobei es z. T. in Phosphortrichlorid und Chlor zerfällt. An den kälteren Stellen des Apparates vereinigen sich die beiden Komponenten wieder zu Phosphorpentachlorid. Schmp. unter erhöhtem Druck: 148°. Bildungswärme $P + 5Cl = PCl_5 + 107{,}8$ kcal. $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5 + 29{,}69$ kcal.

Phosphorpentachlorid zersetzt sich mit

Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Phosphorsäure und Salzsäure. Bei der Einwirkung geringer Mengen Wasserdampf entstehen Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Verwendung: Phosphorpentachlorid wird besonders in der organischen Chemie verwendet.

Preise: Phosphorpentachlorid,
techn. 1 kg M. 2,75 % kg M. 200,00
chem. rein 1 kg M. 3,50 % kg M. 335,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Bettenhausen GmbH., Bettenhausen b. Kassel; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, Werk Monthey, Monthey (Schweiz); E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **1**, 3.

Ed. Schenk.

Phosphorpentoxyd s. Phosphorsäureanhydrid.

Phosphorsäure: Orthophosphorsäure; lat.; acidum phosphoricum; franz.: acide phosphorique; engl.: phosphoric acid.

Chemische Zusammensetzung: H_3PO_4.

Molekulargewicht. 98,02, P_2O_5: 72,43%. H_2O: 27,57%.

In wasserfreiem Zustande bildet Phosphorsäure harte, spröde, farblose, prismatische Kristalle, die an der Luft sehr leicht zu einer stark sauren dicken Flüssigkeit zerfließen. Schmp. 38,6°. Spez. Gew. der reinen Phosphorsäure: 1,88. In Wasser sehr leicht löslich. Lösungswärme der kristallisierten Säure: H_3PO_4.aq: + 2,69 kcal, der geschmolzenen Säure: + 5,21 kcal.

Volumgewicht der Phosphorsäure bei 17,5° und Gehalt derselben an H_3PO_4 und P_2O_5 (Hager).

Vol.-Gew.	Proz. H_3PO_4	Proz. P_2O_5	Vol.-Gew.	Proz. H_3PO_4	Proz. P_2O_5
1,809	93,67	68,0	1,325	48,21	35,0
1,800	92,99	67,5	1,319	47,52	34,5
1,792	92,30	67,0	1,314	46,84	34,0
1,783	91,61	66,5	1,308	46,15	33,5
1,775	90,92	66,0	1,303	45,46	33,0
1,766	90,23	65,5	1,298	44,77	32,5
1,758	89,54	65,0	1,292	44,08	32,0
1,750	88,85	64,5	1,287	43,39	31,5
1,741	88,16	64,0	1,281	42,70	31,0
1,733	87,48	63,5	1,276	42,01	30,5
1,725	86,79	63,0	1,271	41,33	30,0

Vol.-Gew.	Proz. H_3PO_4	Proz. P_2O_5	Vol.-Gew.	Proz. H_3PO_4	Proz. P_2O_5
1,717	86,10	62,5	1,265	40,64	29,5
1,709	85,41	62,0	1,260	39,95	29,0
1,701	84,72	61,5	1,255	39,26	28,5
1,693	84,03	61,0	1,249	38,57	28,0
1,685	83,34	60,5	1,244	37,88	27,5
1,677	82,65	60,0	1,239	37,19	27,0
1,669	81,97	59,5	1,233	36,50	26,5
1,661	81,28	59,0	1,228	35,82	26,0
1,653	80,59	58,5	1,223	35,13	25,5
1,645	79,90	58,0	1,218	34,44	25,0
1,637	79,21	57,5	1,213	33,75	24,5
1,629	78,52	57,0	1,208	33,06	24,0
1,621	77,83	56,5	1,203	32,37	23,5
1,613	77,14	56,0	1,198	31,68	23,0
1,605	76,45	55,5	1,193	30,99	22,5
1,597	75,77	55,0	1,188	30,31	22,0
1,589	75,08	54,5	1,183	29,62	21,0
1,581	74,39	54,0	1,178	28,93	21,0
1,574	73,70	53,5	1,174	28,24	20,5
1,566	73,01	53,0	1,169	27,55	20,0
1,559	72,32	52,5	1,164	26,86	19,5
1,551	71,63	52,0	1,159	26,17	19,0
1,543	70,94	51,5	1,155	25,48	18,5
1,536	70,26	51,0	1,150	24,80	18,0
1,528	69,57	50,5	1,145	24,11	17,5
1,521	68,88	50,0	1,140	23,42	17,0
1,513	68,19	49,5	1,135	22,73	16,5
1,505	67,50	49,0	1,130	22,04	16,0
1,498	66,81	48,5	1,126	21,35	15,5
1,491	66,12	48,0	1,122	20,66	15,0
1,484	65,43	47,5	1,118	19,97	14,5
1,476	64,75	47,0	1,113	19,28	14,0
1,469	64,06	46,5	1,109	18,60	13,5
1,462	63,37	46,0	1,104	17,91	13,0
1,455	62,68	45,5	1,100	17,22	12,5
1,448	61,99	45,0	1,096	16,53	12,0
1,441	61,30	44,5	1,091	15,84	11,5
1,435	60,61	44,0	1,087	15,15	11,0
1,428	59,92	43,5	1,083	14,46	10,5
1,422	59,23	43,0	1,079	13,77	10,0
1,415	58,55	42,5	1,074	13,09	9,5
1,409	57,86	42,0	1,070	12,40	9,0
1,402	57,17	41,5	1,066	11,71	8,5
1,396	56,48	41,0	1,062	11,02	8,0
1,389	55,79	40,5	1,058	10,33	7,5
1,383	55,10	40,0	1,053	9,64	7,0
1,377	54,41	39,5	1,049	8,95	6,5
1,371	53,72	39,0	1,045	8,26	6,0
1,365	53,04	38,5	1,041	7,57	5,5
1,359	52,35	38,0	1,037	6,89	5,0
1,354	51,66	37,5	1,033	6,20	4,5
1,348	50,97	37,0	1,029	5,51	4,0
1,342	50,28	36,5	1,025	4,82	3,5
1,336	49,59	36,0	1,021	4,13	3,0
1,330	48,90	35,5	1,017	3,44	2,5

Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung wobei etwas Phosphorsäure mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, erstarrt die Orthophosphorsäure beim Erkalten zu schönen durchsichtigen, prismatischen Kristallen. Erhitzt man einige Zeit auf etwa 260°, so bildet sich durch Abspaltung von Wasser die Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, die mit

Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen aber rasch wieder in die Orthophosphorsäure übergeht. Beim Erhitzen der Pyrophosphorsäure auf 400° entsteht durch nochmalige Wasserabspaltung die Metaphosphorsäure, HPO_3, die beim Abkühlen zu einem Glase erstarrt (glasige Phosphorsäure).

Die konzentrierte wäßrige Lösung von Phosphorsäure greift Aluminium unter Wasserstoffentwicklung an. Mit Glyzerin bildet sie Glyzerinphosphorsäure. Mit Wasserstoff wird Phosphorsäure zu Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure reduziert. Die im Handel erhältliche Phosphorsäure besteht aus einem Gemenge von $P_2O_5.3H_2O$ und $P_2O_5.4H_2O$.

Verwendung: Phosphorsäure dient für sich oder in Mischung mit Borsäure als Lötrohrreagens, dann zur Herstellung von Phosphaten und von Wasserstoffsuperoxyd, z. B. von hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd aus 50%iger Phosphorsäure und Bariumsuperoxyd und Destillation des entstandenen Wasserstoffsuperoxydes (Aschkenasy, DRP. 298320), von Manganviolett durch Schmelzen von glasiger Phosphorsäure mit Braunstein, zum Anfertigen von Zahnfüllungen und Porzellankitt (P. Steenbock, DRP. 174558), zum Avivieren von Seide und Baumwolle (G. Knapstein, Färberztg. 15, 101).

Preise: Phosphorsäure,

		% kg M.
flüssig, techn. gereinigt	25 % (27° Bé)	25,00
„ „ „	40 % (44° Bé)	34,50
chem. rein	(1,094) Ph. Austr.	36,00
„ „	(1,120) Ph. G. II.	44,00
„ „	(1,150) DAV.	54,00
„ „	(1,160 = 20° Bé)	55,00
„ „	(1,300 = 34° Bé)	91,00
„ „	(1,500 = 49° Bé)	134,00
„ „	(1,700 = 60° Bé)	166,00
„ „	(1,750 = 63° Bé)	171,00
krist., chem. rein	1 kg	M. 3,30
Glasige Phosphorsäure in Stücken	1 „	„ 3,10

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Ahlden M. Weiß, Hudemühlen; Chemische Fabrik Bettenhausen, GmbH., Bettenhausen bei Kassel; Chemische Fabrik, Wülfel Juch und Dittmar, Hannover-Wülfel; Chemische Werke vorm. H. u. E. Albert, Biebrich a. Rh.; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt; Glasige Phosphorsäure: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; Chemische Fabrik Bettenhausen GmbH., Bettenhausen bei Kassel; Chemische Fabrik Wülfel, Juch u. Dittmar, Hannover-Wülfel; E. de Haen, chemische Fabrik „List“, Seelze bei Hannover.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 1, 3.

Ed. Schenk.

Phosphorsäureanhydrid: Phosphorpentoxyd.

Chemische Zusammensetzung: P_2O_5.

Molekulargewicht: 142,00. P: 43,66 %, O: 56,34 %.

Weiße, voluminöse flockige oder glasige Masse von stark saurem Geschmack. Wirkt nicht ätzend. Bei Rotglut schmelzbar. Beim starken Erhitzen sublimierbar. An der Luft zieht Phosphorpentoxyd sehr lebhaft Wasser an und zerfließt zu einer wasserhellen, öligen Flüssigkeit. In Wasser unter Zischen zu Metaphosphorsäure löslich.

Bildungswärme $P_2 + 5O = P_2O_5$ (fest) = 369,9 kcal; $P_2 + 5O = P_2O_5$ (gelöst) + 405,5 kcal Lösungswärme: + 34,37 kcal.

Mit Alkalimetallen oder mit Zink oder Eisen erhitzt entstehen das entsprechende Metallphosphid, Metalloxyd und -phosphat. Mit starker Salpetersäure entsteht unter heftiger Reaktion Stickstoffpentoxyd. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt bildet sich Phosphoroxychlorid.

Verwendung: Phosphorpentoxyd dient als Trockenmittel, dann zur Herstellung von Phosphoroxychlorid und von Glyzerinphosphorsäure durch Mischen von Phosphorsäureanhydrid mit Glyzerin (20 % ige und 50 %ige wäßrige Lösung).

Preise: Phosphorpentoxyd 1 kg M. 3,15

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Bettenhausen GmbH., Bettenhausen bei Kassel; Chemische Fabrik Wülfel, Juch u. Dittmar, Hannover-Wülfel; E. de Haen, chemische Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; Dr. Heinr. König & Co., Leipzig-Plagwitz; Dr. L. C. Marquart, Beuel bei Bonn; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie 2, 1.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 1, 3.

Ed. Schenk.

Phosphorsaure Salze s. d. Basen, z. B. Ammoniumphosphat.

Phosphorsesquisulfid s. Phosphorsulfide 3.

Phosphorsubsulfid s. Phosphorsulfide 3.

Phosphorsulfide:

1. Phosphortrisulfid: lat.: phosphorus trisulfuratus; franz.: trisulfure de phosphore; engl.: trisulphide of phosphorus.

Chemische Zusammensetzung: P_2S_3.
Molekulargewicht: 158,2. P: 60,76%, S: 39,24%.

Graugelbe, kristallinische Masse vom Schmp. 290°. Sp. 540°. Löslich in wäßrigen Lösungen von Alkalikarbonaten unter Abscheidung von Schwefel, leicht löslich in Alkalihydroxyden und Ammoniak.

Beim Erhitzen schmilzt und sublimiert Phosphortrisulfid. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit weißlich-gelber Flamme und unter Ausstoßen eines dicken Rauches. Mit Wasser findet Zersetzung zu Schwefelwasserstoff und phosphoriger Säure statt. Mit Alkalisulfiden bildet sich lösliches Alkalisulfophosphat.

2. Phosphorpentasulfid: lat.: phosphorus pentasulfuratus; franz.: pentsulfure de phosphore; engl.: pentasulphide of phosphorus.

Chemische Zusammensetzung: P_2S_5.
Molekulargewicht: 222,3. P: 27,93%, S: 72,07%.

Hellgelbe, kristallinische, leicht zerreibliche Masse vom spez. Gew. 2,03. Schmp. 276°, Sp. 520°. An feuchter Luft zersetzt sich Phosphorpentasulfid ähnlich wie Phosphortrisulfid. Mit Wasser findet Zersetzung zu Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff statt. An der Luft erhitzt verbrennt Phosphorpentasulfid mit gelber Flamme und starkem Rauche.

In waßrigen Ätzalkalilösungen und Ammoniak mit blaßgelber Farbe löslich. Löslich in wäßrigen Alkalikarbonatlösungen unter Schwefelabscheidung. Mit Alkalisulfiden entstehen Alkalisulfophosphate. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

3. Phosphorsesquisulfid: Phosphorsubsulfid; franz.: sesquisulfure de phosphore; engl.: sesquisulphide of phosphorus.

Chemische Zusammensetzung: P_4S_3.
Molekulargewicht: 219,8. P: 56,4%, S: 43,6%

Zitronengelbe bis graugelbe feinkörnige kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,00. Schmp. 167°, Sp. 408—418° C. Bildungswärme $P_4 + S_3 = P_4S_3 + 16{,}4$ kcal. In Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid löslich. Kristallisiert aus diesen Lösungen unzersetzt. Schmilzt beim Erhitzen zu einer rötlichen Flüssigkeit, die sich bei 100° an der Luft entzündet und dabei zu Schwefeldioxyd und Phosphorpentoxyd verbrennt. Chlorwasser, Königswasser oder Salpetersäure oxydieren zu Phosphorsäure und Schwefelsäure. Mit Alkalihydroxyden entstehen Phosphorwasserstoff und Wasserstoff.

Der Staub reizt die Schleimhäute und bewirkt ähnliche Vergiftungserscheinungen wie Schwefelkohlenstoff. Vorbeugungsmittel: Verhütung der Verunreinigungen beim Mahlen und Sieben der Schmelzen, Vermeidung von Verunreinigungen durch gelben Phosphor.

Verwendung: Zur Herstellung der sog. phosphorfreien Zündhölzer.

Preise:

		% kg M.
Phosphortrisulfid	1 kg M. 4,00	350,00
Phosphorpentasulfid	1 kg M. 3,00	225,00
Phosphorsesquisulfid	1 kg M. 5,00	470,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabrik Bettenhausen GmbH., Bettenhausen bei Kassel; E. de Haen, chemische Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.
Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **1**, 3.

Ed. Schenk.

Phosphortrichlorid: Phosphorchlorür; lat.: phosphorus trichloratus; franz.: trichlorure de phosphore; engl.: trichloride of phosphorus.

Chemische Zusammensetzung: PCl_3.
Molekulargewicht: 137,4. P: 23,00%, Cl: 77,00%.

Dünne, wasserhelle Flüssigkeit, deren Dampf stark zu Tränen reizt und die an der Luft weiße Nebel bildet. Geruch erstickend. Spez. Gew. bei 0° = 1,6129. Erstarrp. — 112°, Sp. 76°. Bildungswärme $P + Cl_3 = PCl_3 + 75{,}3$ kcal. Verdampfungswärme für 1 g Mol.: 9,25 kcal.

Mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol mischbar. Phosphortrichlorid ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Phosphor. Jod ist in Phosphortrichlorid zu einer roten Flüssigkeit löslich. Mit Wasser findet Zersetzung zu phosphoriger Säure und Salzsäure statt. Durch Aufnahme von Sauerstoff findet Bildung von Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, statt. Chlor wird zu Phosphorpentachlorid addiert. Setzt man Antimon oder Zinn zu Phosphortrichlorid, so findet unter Abscheidung von Phosphor Bildung von Antimontrichlorid, resp. von Zinntetrachlorid statt.

Verwendung: Phosphortrichlorid dient in der organischen Chemie als Chlorüberträger bei der Chlorierung von organischen Körpern. In der organischen Farbstoffindustrie dient es z. B. zur Herstellung von Kristallviolett (Äthylviolett) durch Behandlung von Tetramethyl(äthyl)-Diamidobenzophenon und Dimethyl(äthyl)anilin.

Preise:
Phosphortrichlorid
1 kg M. 2,50, % kg M. 225,00

Bezugsquellen: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen; Chemische Fabrik

Bettenhausen, GmbH., Bettenhausen bei Kassel; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.; Chemische Fabrik von Heyden AG., Radebeul bei Dresden; E. de Haen, chemische Fabrik „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Dammer, Handb. der anorg. Chemie **2**, 1.
A. G. Page, Ann. 225, 196.

Ed. Schenk.

Phosphortrisulfid s. Phosphorsulfide 1.

Photographische Materialien.

A. Trockenplatten und Filme.

I. Trockenplatten, engl.: dry plates; franz.: plaques sèches.

Man teilt die Trockenplatten ein in:

1. Hochempfindliche Platten (Momentplatten, Porträtplatten).
2. Landschaftsplatten.
3. Photomechanische Platten.
4. Diapositivplatten.

Jede dieser 4 Gruppen, zwischen denen immer Übergänge vorhanden sind, kann wieder sein a) gewöhnlichempfindlich; b) farbenempfindlich; c) lichthoffrei; c) kann dabei sowohl mit a) als mit b) vereinigt sein.

5. Farbrasterplatten, die bestimmt sind zur direkten Wiedergabe der Farben des Objektes.

Man unterscheidet bei jeder der 5 Hauptarten folgende wichtigste Eigenschaften: 1. die Lichtempfindlichkeit; 2. die Gradation; 3. das Auflösungsvermögen; 4. die Farbenempfindlichkeit; 5. die Schleierfreiheit. Was den Aufbau einer Trockenplatte anbetrifft, so kann man unterscheiden: 1. die Schichtdicke; 2. die Korngröße; 3. die Kornzahl; 4. die Plattenstruktur; 5. die Opazität; 6. die Eigenschaften der Glasunterlage.

Die chemischen Eigenschaften sind gegeben durch 1. den Silbersalzgehalt; 2. die Art des Silbersalzes; 3. die Anwesenheit löslicher Salze; 4. den Gelatinegehalt; 5. das Härtungsmittel.

Was den Aufbau anbetrifft, so ist er an sich sehr einfach. Eine 0,01—0,05 mm dicke Gelatineschicht enthält in annähernd gleichmäßiger Verteilung rundliche, manchmal auch kristallinische Körner, deren Größe zwischen 0,0005 und 0,003 mm liegt. Die Korngröße steht in gewisser Beziehung zum sog. Reifungszustand und damit zu der Empfindlichkeit der Platte. Unter gewissen Einschrankungen gilt die Regel, daß die Korngröße mit der Empfindlichkeit steigt. Die Silbersalzkörner bilden oft zufällige Gruppen, oft aber auch richtige Verwachsungen zu gröberen Gebilden, denen dann oft eine kristallinische, regelmäßige Form zukommt. Aus dieser Verteilung der Einzelkörner entsteht die Plattenstruktur, der für das Auflösungsvermögen (d. i. die Wiedergabe feiner Einzelheiten des photographierten Objektes) erhebliche Bedeutung zukommt. Es mag vorweg genommen werden, daß sich die Korngröße und die Struktur der Platte zwar nicht durch die Belichtung, wohl aber durch die Entwicklung gewaltig ändern kann, bzw. immer ändert. Es tritt eine Verminderung der Kornzahl bei beträchtlicher Vergrößerung der Einzelkörner und Körnergruppen ein. V. Bellach hat vor 15 Jahren noch heute im wesentlichen gültige Untersuchungen über den Aufbau der Trockenplatten angestellt[1]). Die Kornzahl ist die Anzahl der Körner, die in dem vierseitigen Prisma enthalten sind, das durch die Schichtdicke als Höhe und durch 1 qmm als Grundfläche gegeben ist. Sie ist sehr wechselnd und etwa von der Größenordnung 300.10^3 in der unentwickelten, 100.10^3 in der entwickelten Platte. Die Opazität, der Bruch: auffallendes Licht, durchgelassenes Licht, ist abhängig von der Korngröße und Kornzahl, doch sind ihre Beziehungen zu den photographischen Eigenschaften der Platte sehr kompliziert und keineswegs aufgeklärt. Es ist auf jeden Fall unzulässig, eine Platte nach der Opazität der weißen, gelbweißen oder grünlichgelben, trüben Schicht zu beurteilen.

Der *Silbergehalt* einer Trockenplatte liegt zwischen 10 g und 20 g auf den qm Plattenoberfläche, berechnet auf Silbernitrat. Das Silbersalz ist meist entweder reines Bromsilber, oder eine Mischung von diesem mit geringen Mengen (bis 5%) Jodsilber; es kann aber auch eine Mischung von Bromsilber mit Chlorsilber und auch dieses letztere allein sein. Die Emulsionen, wie man die Suspensionen der unlöslichen Silbersalze in der Gelatinelösung oder der Gelatinegallerte nennt, sind immer gewaschene Emulsionen, doch enthalten sie immer noch nachweisbare Mengen der im Überschuß angewendeten Salze, besonders Bromammonium oder Bromkalium. Meist wird auch der gußfertigen Emulsion zur Erhöhung der Haltbarkeit und der Erzielung einer bestimmten Gra-

dation nochmals Bromsalz zugegeben. Trockenplattenemulsionen werden mit Chromalaun gehärtet.

Das *Glas* der Trockenplatten ist ¾—2 mm dickes, gut ebenes Flachglas. Seine Färbung schwankt je nach seiner Herkunft zwischen grunlich, gelblich und rötlichgelb; die Färbung muß sehr schwach und nur an der Schnittkante erkennbar sein.

Die Emulsionsgelatine ist eine sehr reine Hautgelatine, die farblos, fast vollig klar und ohne reduzierende Eigenschaften gegen Silbersalze sein muß; der Erstarrp. einer 5%igen Lösung liegt über 25°.

Die *Lichtempfindlichkeit* wird bestimmt durch die gerade noch erkennbare Wirkung des Lichtes im Scheinersensitometer und in „Scheinergraden" angegeben (s. die Tabelle).

Tabelle der Scheinergrade.

a) Scheinergrade; b) die zugehörigen relativen Lichtmengen; c) deren Logarithmen; d) die Lichtintensitaten in Sekunden-Meter-Kerzen; e) die relative Lichtempfindlichkeit.

a	b	c	d	e
20	1	0,00	0,013	100
19	1,27	0,10	0,016	78,5
18	1,62	0,21	0,021	61,6
17	2,07	0,32	0,026	48,3
16	2,64	0,42	0,033	37,9
15	3,36	0,53	0,042	29,8
14	4,28	0,63	0,054	23,4
13	5,45	0,74	0,069	18,3
12	6,95	0,84	0,088	14,4
11	8,86	0,95	0,112	11,3
10	11,3	1,05	0,143	8,9
9	14,4	1,16	0,182	7,0
8	18,3	1,26	0,232	5,5
7	23,4	1,37	0,295	4,3
6	29,8	1,47	0,376	3,4
5	37,9	1,58	0,478	2,6
4	48,3	1,68	0,610	2,1
3	61,6	1,79	0,779	1.6
2	78,5	1,89	0,994	1,3
1	100,0	2,00	1,263	1,0
a	127	2,10	1,604	0,79
b	162	2,21	2,046	0,62
c	207	2,32	2,614	0,48

Die wirksame Lichtmenge des Scheinergrades „20" ist 0,013 Sek.-Met.-Kerzen, die Lichtmenge des Scheinergrades „c" ist 2,614 SMK. Die relativen Lichtmengen der zwischen diesen Werten eingeschlossenen 23 Felder oder Grade bilden eine geometrische Reihe mit dem Faktor 1,27 als Exponenten. Das System der Sensitometrie ist ausführlich behandelt in [2]).

Wenn man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die Logarithmen der Lichtmengen als Abszissen die durch die Belichtung mit diesen Lichtmengen auf den Platten erhaltenen Schwärzungen oder Dichten = log auffallendes Licht/log durchgegangenes Licht, auftragt, so sollte man erwarten, daß eine Dichtekurve entstände, die eine gerade Linie mit einer Neigung von 45° zur Abszissenachse darstellt. Das ist aber niemals der Fall. Nur ein mittleres Stuck der Kurve — die Periode der richtigen Exposition — ist annahernd gerade; für kleinere Lichtmengen ist die Kurve konvex, für großere konkav zur Abszissenachse. Die Neigung des geraden Stucks ist auch niemals = 45°, sondern immer steiler, Abb. 1. Von der Länge des geraden Stücks ist der Belichtungsspielraum, von der Neigung aber die Gra-

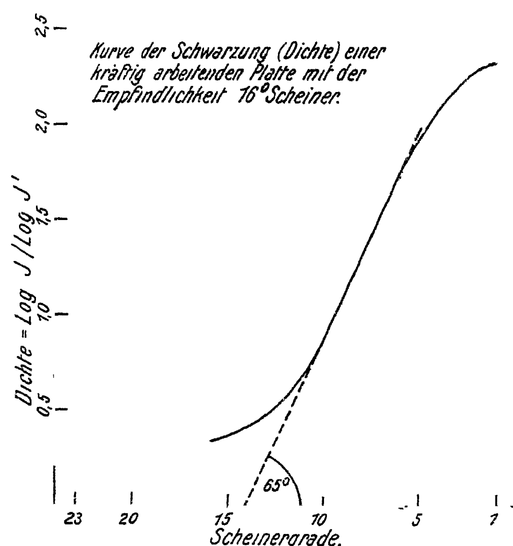


Abb. 1.

dation abhangig. Je steiler der Anstieg der Kurve ist und je länger das gerade Stück derselben ist, um so härter arbeitet die Platte. Doch ist die korrekte Wiedergabe der Helligkeitsabstufungen eines Objektes auch abhängig von dem Anfangsteil und dem Endteil der Kurve. Die Beziehungen der besten Abbildung zur Gradationskurve sind im übrigen variabel und noch keineswegs völlig geklärt. Die höchste in der photographischen Praxis notwendige Schwärzung einer Platte hat den Wert 3. Die Schwärzung oder Dichte ist nahe proportional der reduzierten Silbermenge. In runden Zahlen ergab sich für die Dichte 1 die Silbermenge 0,01, für 1,5: 0,015 und für 2 die Silbermenge 0,02 g auf 100 qcm entwickelte Plattenfläche.

Das *Auflösungsvermögen* ist eine Funktion der Gradation, aber auch der Opazität und der Kornzahl und des Reifungszustandes der Emulsion. Von der Opazität, der Kornzahl und der Korndichte (Anzahl der Körner in der Volumeinheit der Schicht) hängt die diffuse Zerstreuung des Lichtes in der trüben Schicht ab. Diese Zerstreuung bedingt eine unnatürliche Verbreiterung sehr feiner Einzelheiten des Bildes. Von der Zerstreuung des Lichtes in der Schicht und der Opazität hängt auch der Lichthof ab. Durch normale und totale Reflexion an der Rückseite der Platte entsteht um sehr helle Objektpunkte ein heller Hof, der von der lichtempfindlichen Schicht mit abgebildet wird und die Einzelheiten des Bildes sehr stören kann. Man vermeidet den Lichthof dadurch, daß man zwischen die lichtempfindliche Schicht und die Glasoberfläche eine rote, oder mit Mangansuperoxydhydrat braun gefärbte Gelatineschicht einschaltet. Im sauren Fixierbad verschwindet deren Färbung. Isolarplatten, Antihaloplatten sind die Namen solcher lichthoffreien Platten.

Die *Farbenempfindlichkeit*: Bromsilber absorbiert fast nur blaues und violettes Licht, dementsprechend liegt seine Lichtempfindlichkeit im Spektralgebiet zwischen den Wellenlängen 520 und 350; grünes, gelbes und rotes Licht ist fast ohne Einwirkung.

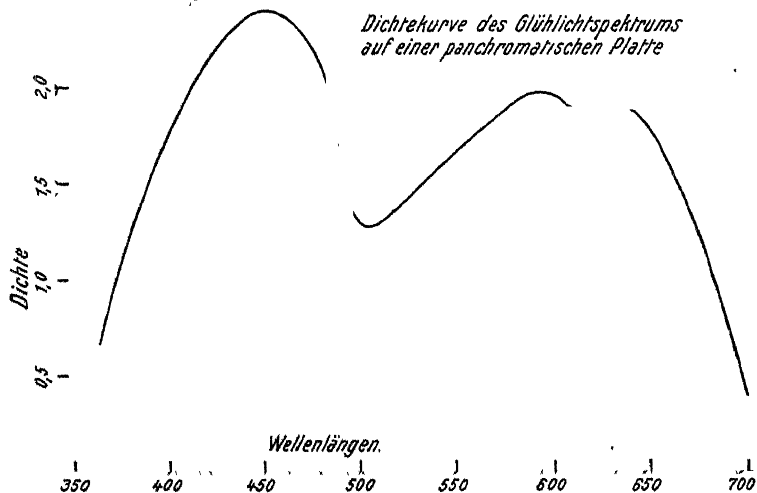


Abb. 2.

Durch Anfärben des Bromsilbers mit Sensibilisierungsfarbstoffen (s. d.) kann man aber dem Silbersalz Lichtempfindlichkeit für alle Wellenlängen verleihen. Doch bleibt die Eigenempfindlichkeit im Blau dabei fast unverändert bestehen und es bildet sich im Gebiet der Farbenempfindlichkeit ein zweites Maximum (oder gar noch mehrere) der Empfindlichkeit aus, Abb. 2. Man unterdrückt bei der Belichtung das Eigenmaximum des Bromsilbers durch Gelbscheiben (Kontrastfilter), oder dämpft es auf ein passendes Maß (Dämpfungsfilter). Diese Dämpfungsfilter können auch in die lichtempfindliche Schicht selbst verlegt werden.

Die *Schleierfreiheit*: Es gibt kaum Platten, die wirklich schleierfrei sind. Schleier von der Schwärzung 0,1 ist für alle Zwecke, z. B. sogar auch für Strichreproduktionen unschädlich. Ein Schleier der Dichte 0,2 wird an Landschaftsaufnahmen noch kaum erkannt und erst Schleier mit Schwärzungen über 0,3 können als schädlich bezeichnet werden. Der Schleier hat entweder eine graue Farbe, oder er ist gelbrot in der Durchsicht und grünlich in der Aufsicht, sog. dichroitischer Schleier.

1. Die hochempfindlichen Platten. Die Empfindlichkeit erreicht heute 20 Scheinergrade; d. h. Lichtmengen von nur 0,013 SMK. geben schon eine erkennbare Schwärzung. Die Schichtdicke ist im Mittel 0,025 mm. Die Korngröße erreicht oft 0,003 mm. Die Reifung ist sehr hoch; die Gradation der Platten ist deshalb auch weich, die Neigung zur Schleierbildung oft erheblich. Die Neigung der Gradationskurve liegt zwischen 50° und 60°; das gerade Stück ist oft sehr kurz und deshalb der Expositionsspielraum gering. Der Jodsilbergehalt ist hoch. Die Haltbarkeit der

höchstempfindlichen Platten ist verhältnismäßig gering, doch soll sie wenigstens 1 Jahr betragen. Das Auflösungsvermögen ist infolge der weichen Gradation und des groben Kornes nicht sehr gut. Höchstempfindliche Platten werden nicht farbenempfindlich geliefert, wohl aber hochempfindliche. Mit der Bezeichnung „höchstempfindlich, ultrarapid, extrarapid" wird im Handel sehr freigebig verfahren. Verwendung für Porträt- und Momentaufnahmen.

2. Landschaftsplatten. Sie haben eine Empfindlichkeit von 10—12° Scheiner. Silbergehalt und Schichtdicke ist meist etwas höher, als bei den höherempfindlichen Platten. Die Gradation ist ziemlich hart; die Neigung der Gradationskurve kann 75° erreichen, liegt aber meist zwischen 65° und 70°. Das gerade Stück der Kurve ist lang, der Belichtungsspielraum deshalb groß. Die Auflösung ist eine mittlere, die Schleierfreiheit gut. Die Haltbarkeit ist sehr gut und kann auf gutem, trockenem, kühlem und gasfreiem Lager viele Jahre betragen. Sehr häufig sind sie farbenempfindlich und dann meist mit Erythrosin (s. d.) sensibilisiert. Trotzdem oft noch ein gelber Filterfarbstoff der Schicht einverleibt ist, bleibt die Wirkung mangelhaft und erfordert unter den meisten Umständen die Anwendung eines Dämpfungsfilters vor der Platte. Die Haltbarkeit der farbenempfindlichen Landschaftsplatten ist geringer als die der gewöhnlichen, besonders bei den gut farbenempfindlichen bildet sich nach einigen Monaten ein schwarzer, vom Rande eindringender Zersetzungsschleier (Randschleier). Die Landschaftsplatte ist u. a. die Gebrauchsplatte des Dilettanten. Sie kann zu Landschaften, Innenaufnahmen (als lichthoffreie Platte), Architekturen, Mikrophotographien und einfachen Reproduktionen gebraucht werden.

3. Photomechanische Platten. Die Anforderungen an die photomechanischen Platten erstrecken sich auf das Auflösungsvermögen, das tunlichst gut sein muß und auf klares Arbeiten bei guter, keineswegs zu harter Gradation. Die Korngröße überschreitet 0,0015 mm auch an der entwickelten Platte nicht; die Plattenstruktur ist fein und gleichmäßig. Die Empfindlichkeit ist gering: 1—5° Scheiner. Das gerade Stück der Gradationskurve ist sehr lang, das Deckungsvermögen groß (die Schicht ist silberreich, aber sehr dünn, bis 0,015 mm); die Neigung der Kurve beträgt etwa 60°. Diese Plattensorte hat den Zweck, die nasse Kollodiumplatte in den photomechanischen Verfahren zu ersetzen. Sie ist nicht farbenempfindlich. Die Haltbarkeit solcher Platten ist sehr groß.

4. Diapositivplatten: Sie verhalten sich zu den zur Aufnahme bestimmten Trockenplatten, wie die Gaslichtpapiere zu den Bromsilberpapieren. Die dazu benützten Emulsionen entsprechen auch in der Tat den Gaslichtemulsionen; es sind Chlorbromsilber- oder in Einzelfällen sogar Chlorsilberemulsionen. Das Korn ist meist sehr fein, sehr häufig unter 0,001 mm im Durchmesser. Die Bildfarbe ist bei Verwendung energischer Entwickler blauschwarz, wird aber durch Verdünnung des Entwicklers warmschwarz, grünschwarz, sepia. Die Gradation zeigt steilen Anstieg, aber das gerade Stück ist sehr lang und deshalb die Durchzeichnung der gedecktesten Stellen noch gut. Die Schicht ist sehr dünn (0,01 mm) und der Silbergehalt braucht bei dem guten Deckungsvermögen des feinen Korns nicht sehr hoch zu sein, so daß man mit 10 g auf den qm auskommen kann. Die Empfindlichkeit ist sehr verschieden. Diapositivplatten mit bromsilberreicher Emulsion erreichen 2—3° Scheiner, bei den reinen Chlorsilberplatten kann jedoch die Empfindlichkeit nicht mehr in Scheinergraden ausgedrückt werden.

Die Haltbarkeit der Diapositivplatten ist mehrjährig. Ihre Verwendbarkeit erstreckt sich auf Diapositive für Fensterbilder, für die Projektion und als Zwischenglied für Vergrößerungen. Diapositive werden häufig koloriert mit wasserlöslichen, transparenten Anilinfarben. Oft werden sie auch getont durch Umwandlung des Silbers in Schwefelsilber, durch Anlagerung von Ferrozyanuran usw.

Röntgenplatten sind dick gegossene, ziemlich hochempfindliche (15° S.) Bromsilberplatten. Sie müssen gute Deckung geben und großen Belichtungsspielraum, also gerade Gradationskurve haben. Außerdem müssen sie langes Verweilen im Entwickler aushalten, ohne die Gefahr der Bildung von Grau- oder Gelbschleier.

Ferrotypplatten sind Bromsilberplatten mittlerer Empfindlichkeit, die nicht auf Glas, sondern auf schwarzlackiertes Eisenblech gegossen sind. Man arbeitet bei der Entwicklung auf einen auf dunklem Grund hell erscheinenden Silberniederschlag hin oder bleicht das entwickelte Bild mit Quecksilbersalzen. Man erhält so direkt Positive, die in Photographieautomaten und bei der sog. Schnellphotographie gebraucht werden.

5. Farbrasterplatten: Auf eine Glasplatte sind sehr kleine transparente, regelmäßig oder unregelmäßig gestaltete Flächen in den Farben rot, grün und blau aufgetragen.

Darüber befindet sich die für alle Farben des Spektrums empfindliche Bromsilberemulsion. Man belichtet durch die Glasplatte und die Filterschicht hindurch. Objekte, die vorwiegend rote Strahlen reflektieren, werden ihre Wirkung auf das Silbersalz hauptsächlich hinter den roten Filterteilchen äußern, blaue Objekte hinter den blauen, grüne hinter den grünen. Nach der Entwicklung erhält man deshalb ein Bild in den Komplementärfarben. Um ein farbenrichtiges Bild zu erhalten, löst man das vom Entwickler reduzierte Silber mittels einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpermanganatlösung als Silbersulfat heraus und entwickelt den Rest des durch die erste Belichtung nicht angegriffenen Bromsilbers im Tageslicht. Von den sehr zahlreichen Versuchen dieser Art hat nur einer technischen Erfolg gehabt. Es ist dies die Autochromplatte der Firma Lumière & Jougla in Lyon. Die farbigen Filterflächen bestehen aus gefärbten Maisstärkekörnern. Die Zwischenräume sind mit Ruß gefüllt. Das Filter läßt etwa 7% des auffallenden Lichtes durch. Über der Filterschicht befindet sich eine Lackschicht und darauf die sehr dünne, aber silberreiche, mit Pinachrom sensibilisierte Bromsilbergelatineschicht. Die Belichtungszeit beträgt sehr nahe das Hundertfache der für eine hochempfindliche Trockenplatte von 15° S. nötigen. Vor das Objektiv wird ein orangerotes Spezialdämpfungsfilter geschaltet. Die Ergebnisse sind sehr gut; durch Kontrastwirkung wird auch das Weiß gut wiedergegeben. Die Haltbarkeit der Platten ist mäßig; beim Lagern geht die Farbenempfindlichkeit zurück und die Bilder werden blaustichig. Das letzte Verbrauchsdatum ist auf der Packung vermerkt. Zu erwähnen ist, daß Spektralfarben und Interferenzfarben schlecht wiedergegeben werden, nur für Mischfarben reicht die diskontinuierliche Empfindlichkeit, welche die Sensibilisierung dem Bromsilber verleiht, aus [3]). Das Auflösungsvermögen ist oft mangelhaft.

Die *Prüfung* der Trockenplatten ist meist nur die praktische. In seltenen Fällen wird die Empfindlichkeit und die Gradation gemessen. Das Auflösungsvermögen prüft man nach der Methode von Goldberg [4]). Die Farbenempfindlichkeit zeigt sich am besten bei der Aufnahme eines farbigen Objektes, am einfachsten aus einer Farbtafel, aus passend gefärbten Papieren zusammengestellt, bestehend. Man ermittelt das Dämpfungsfilter, welches die beste Wiedergabe der Helligkeitswerte der Färbungen gestattet und bestimmt, um wieviel dabei die Belichtungszeit gegen eine Aufnahme ohne Filter verlängert wird, das sog. Filterverhältnis.

Handelsformen: Trockenplatten werden dutzendweise, große Formate auch halbdutzendweise, Schicht gegen Schicht gelegt, gepackt. Eine doppelte Umhüllung mit lochfreiem, schwarzem Trockenplattenpapier und häufig eine Umhüllung mit paraffiniertem Pergamynpapier, schützt innen vor Licht und Feuchtigkeit. Flache Schachteln aus Strohpappe mit Überfalldeckel stellen die äußere Umhüllung dar. Seetransport erfordert das Einlöten in Blech. Es ist unzulässig Trockenplatten, auch wenn sie in der Originalpackung sind, in sehr hellem Lichte längere Zeit zu lagern. Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Schwefeldioxyd und Formalindämpfe verderben auch schon in Spuren die Trockenplatten bei längerer Einwirkung. Vorübergehende trockene Wärme von nicht über 60° ist dagegen ohne Einwirkung.

Die hauptsächlichen Formate, in denen Trockenplatten angefertigt werden, sind in cm 4,5:6; 9:12; 12:16,5 (Kabinettformat); 13:18; 18:24; 24:30; 30:40; 40:50 und 50:60.

Volkswirtschaftliches.

Die *Preise* schwankten bei den verschiedenen Fabrikaten sehr. Der qm kostete 1914 im Mittel 13 M. Farbenempfindliche Platten sind meist nicht teurer, als gewöhnliche, wohl aber lichthoffreie (15%). Die Zahl der Trockenplattenfabriken in Deutschland beträgt etwa 20. Die Höhe der Produktion ist nicht bekannt. Die Industrie war vor 1915 hauptsächlich auf das belgische Trockenplattenglas angewiesen, jetzt liefern dieses deutsche Glashütten. Die Ausfuhr betrug ihrem Werte nach 1910: 2 Mill. M.; die Einfuhr erreichte nahe ½ Mill. an Wert [5]). Die Hauptmenge der Einfuhr kam aus England; die Porträtplatten von dort genossen in Fachkreisen großes Ansehen.

Literatur:

1. v. Bellach, Die Struktur der photographischen Negative, Halle 1903.
2. Eders Handb. d. Photographie Bd. III mit einer reichen Fülle wertvoller Angaben über Trockenplattenherstellung, deren Eigenschaften und deren Verwendung.
3. A. v. Hübl, Theorie u. Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten, 1916. Mebes, Farbenphotographie mit Farbrasterplatten.
4. Ztschr. f. Reproduktionstechnik **1912**, 130/135, 146/153.
5. Phot. Industrie **1911**, 1730.

II. Filme, engl.: films; franz.: films oder auch pellicules.

Man teilt die Filme ein in:

1. Planfilme.
2. Rollfilme.
3. Kinofilme mit der Unterteilung a) Negativfilme, b) Positivfilme.

1. Planfilme, engl.: flat films; franz.: pellicules planes. Sie dienen als Ersatz der Trockenplatten in kleineren Aufnahmeapparaten. Man geht dabei nicht über die Größe 13:18 cm hinaus. Sie bestehen aus einer Zelluloidunterlage von 0,10—0,25 mm Dicke, welche mit einer hochempfindlichen Emulsion überzogen ist. Diese Emulsion ist häufig farbenempfindlich und entspricht in ihrer Zusammensetzung und in ihrem photographischen Charakter einer Momentplatte von 13—15° Scheiner.

In sog. Filmpacks werden 12 solcher Planfilme vereinigt, die bei Anwendung besonderer Kassetten (Filmpackkassetten) nacheinander ohne gegenseitige Behinderung belichtet werden können. Die Rückseite der Planfilme ist mit einer Gelatineschicht überzogen, welche der Spannung, die die Emulsionschicht beim Trocknen ausübt, entgegenwirkt und ein Flachliegen der Filme bewirkt (non curling films der Kodak Co.).

2. Rollfilme, engl.: rollfilms; franz.: pellicule en bobine. Sie stellen die ältere Form der Aufnahmefilme dar. Filmbänder, welche 6 oder 12 Aufnahmen nebeneinander zulassen, sind zusammen mit einem Bande aus schwarzem Papier auf eine Holzspule aufgerollt. Im Aufnahmeapparat wird das mit sichtbaren Marken versehene Doppelband so abgerollt, daß die lichtempfindliche Schicht sich in der Einstellebene des Bildraums befindet. Nach der Belichtung wird auf eine zweite Holzspule wieder aufgerollt. Man kann die Rollfilme bei Tageslicht in den Apparat einsetzen und herausnehmen. Auch Rollfilme werden nichtrollend hergestellt. Roll- und Planfilme sind in der Verwendung etwa 100% teuerer, als Trockenplatten. Die Bequemlichkeit der Handhabung und das leichte Gewicht haben ihre weitverbreitete Verwendung veranlaßt.

3. Kinofilme, Rohfilme. Was ihre photographischen Eigenschaften betrifft, so entsprechen die Negativfilme hochempfindlichen Platten von 15—16° S. Wichtig ist eine gleichmäßige Emulsionsstruktur, da das Auflösungsvermögen gut sein muß; kommen doch Vergrößerungen bis zu 200fach linear bei der Projektion des Positivs zur Anwendung. Die Emulsionen sind silberreich, dünn im Guß (0,015 mm), mäßig hart und haben großen Belichtungsspielraum. Farbenempfindlich sind sie nur für Spezialzwecke. Da bei Negativfilmen die Beanspruchung auf Festigkeit verhältnismäßig gering ist, so hält man die Gesamtdicke einschließlich der Emulsion auf 0,13 mm. An sich ist der Aufbau und die Art der Unterlage die gleiche wie bei dem Positivkinofilm, engl.: positive film; franz.: film positif. An diese Positivfilme werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen den Kinoprojektionsapparat bis zu 1000mal durchlaufen, ohne zu sehr zerkratzt oder sonst beschädigt, insbesondere auch eingerissen zu werden. Ihre Haupteigenschaft muß also eine gute Elastizität und Festigkeit sein. Ihre Dimensionen müssen innerhalb enger Grenzen konstant bleiben. Die Unterlage muß ebenso wie die Emulsionsschicht optisch sehr rein sein.

Der Aufbau ist an sich einfach. Die Unterlage ist ein 35 mm breites Zelluloidband von 0,13 mm Dicke. Das Zelluloid besteht aus hochnitrierter Nitrozellulose mit einem Stickstoffgehalt von 12,5%. Der Kampfergehalt beträgt 15%. Als Lösungsmittel bei der Herstellung der in 60 cm breiter Bahn gegossenen Bänder dient Essigäther oder Azeton bzw. ein Gemisch beider, manchmal unter Hinzufügung kleiner Mengen Amylalkohol. Auf dieses Band wird ein sog. Substrat als Haftmittel für die photographische Emulsion aufgebracht. Ein solches Substrat besteht z. B. aus in Eisessig gelöster Gelatine. Die Emulsionsschicht hat eine Dicke von 0,015 mm. Der Silbergehalt ist 12 g, auf Silbernitrat berechnet, und der Gelatinegehalt 22 g auf den qm. Es ist eine reine Bromsilberemulsion.

Die Empfindlichkeit entspricht der eines hochempfindlichen Bromsilberpapiers von 2—3° S. Die Gradation zeigt einen Winkel von 65°; das gerade Stück der Kurve ist sehr lang [1]). Die Korngröße der Emulsion ist 0,0015 mm, das Auflösungsvermögen ist gut, doch ist die Emulsionsstruktur besonders im entwickelten Zustande bei verschiedenen Fabrikaten sehr verschieden [2]).

Die Kinofilme haben in unbelichtetem Zustande eine mittlere Haltbarkeit. Man rechnet bei den Negativfilmen mit einer Haltbarkeit von 1 Jahr, während Positivfilme auch noch nach längerer Lagerzeit gut arbeiten. Die Verarbeitung im großen besteht bei den Positivfilmen in Kopieren mittels einer automatischen Kopiermaschine. Das Entwickeln, Fixieren, Wässern, Färben und Tonen der langen Bänder geschieht auf Spannrahmen oder Trommeln, welche 30—100 m Filmband aufnehmen können.

Mechanisch-technische Eigenschaften der Kinofilme: Diese sind im wesentlichen abhängig von den Eigenschaften der Unterlage; die Emulsion beeinflußt sie nur in ganz ge-

ringem Grade. Man prüft die Festigkeit mit dem Schopperschen Festigkeitsprüfer, dessen Dehnungsskala bis auf 30% gehen muß. Der 15 mm breite Streifen aus einem Positivfilm zeigte eine mittlere Reißfestigkeit von 19,3 kg. Die Reißdehnung war sehr hoch, sie betrug 24%. Bei 10 kg Belastung war die Dehnung des 0,15 mm dicken Streifens 1,55%. Die große, unelastische Dehnung findet kurz vor dem Reißen statt. Die Dehnungskurve verläuft dann fast parallel der Abszissenachse, während sie bis 10 kg fast senkrecht, bis 17 kg wenig geneigt verlief; Abb. 3. 28 Doppelfalzungen.

Bei der Verwendung wird der Film durch die Fortbewegungsmechanismen besonders auch auf Einreißfestigkeit beansprucht. Schmale Greifer ziehen ihn ruckweise vorwärts. Bei langsamer Belastung verursachte ein Greifer mit 600 g das Einreißen der Perforation. Um einen Riß weiterzuführen genügten schon 50 g.

Die Festigkeit erleidet durch Feuchtigkeit eine geringe Einbuße. Zelluloid nimmt etwas Wasser auf und dehnt sich darin um etwa ½% aus; beim Trocknen nimmt es seine ursprüngliche Länge wieder an, oder es tritt eine geringe Schrumpfung (0,25%) ein. Diese darf nicht groß sein, da sonst die Perforation, die Zahnung, welche zur Fortbewegung des Films im Vorführungsapparat dient, nicht mehr in den Bewegungsmechanismus paßt. Jedes Loch der Perforation zu beiden Seiten des Filmbandes ist 2,6 mm breit und 1,7 mm lang; die Kanten sind abgerundet. Die Entfernung der Mitten zweier Löcher beträgt 4,74 mm; der Abstand der Mitten vom Rande des Bandes 3,5 mm. Die Löcher müssen sehr sauber gestanzt sein, da sonst der Film zerreißt.

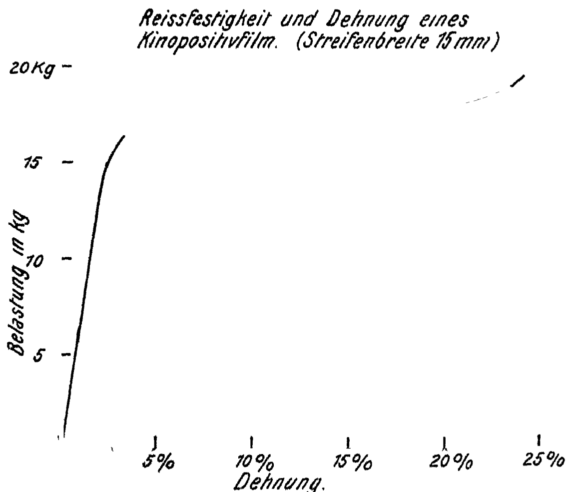


Abb. 3.

Die *Prüfung der Filme* erstreckt sich auf die Feststellung der mechanisch-technischen Eigenschaften und auf die Ermittlung der photographischen Eigenschaften nach den bei den Trockenplatten angegebenen Methoden der Sensitometrie. Die Reinheit der Unterlage und der Emulsion von Staub u. ä. zeigt sich im Projektionsapparat.

Handelsformen: Kinofilme werden in Rollen von 60, 90 und 120 m Länge geliefert. Die Rolle ist zuerst in Staniol, dann in schwarzes Papier verpackt und in eine flache Blechbüchse eingelegt. Der Film ist entweder schon perforiert, oder er wird (meist) vom Verbraucher perforiert. Da Zelluloidfilm sehr feuergefährlich ist — er brennt sogar unter Wasser und unter nassem Sand weiter, unter Entwicklung giftiger Gase — so unterliegt der Versand und die Lagerung strengen behördlichen Vorschriften.

Volkswirtschaftliche Bedeutung: Diese ist sehr groß und in stetem Wachsen begriffen. Man schätzte schon im Jahre 1910 den täglichen Verbrauch an Kinopositivfilm auf 300000 m, an Negativfilm etwa auf den 10. Teil. Der Anteil Deutschlands an der Produktion war vor 1914 gering. Der lichtempfindliche Film, der sog. Rohfilm des deutschen Bedarfes kam aus Amerika von der Kodak Co. und nur die Agfa stellte einen Bruchteil des deutschen Bedarfs her. Der Krieg hat diese Produktion sehr erhöht, ohne daß sich die Entwicklung der deutschen Filmproduktion bislang übersehen ließe. Der Preis für 1 m

Negativfilm betrug 1914 0,50 M., für Positivfilm im Mittel 0,40 M.

Unverbrennliche Filme: engl.: non inflammable films; franz.: films non flammables.

Man hat den Versuch gemacht, das feuergefährliche Zelluloid durch schwerverbrennliche Materien zu ersetzen. Diesen Versuchen blieb jeder Erfolg versagt, bis man dazu Ester der Zellulose verwendete, besonders Azetylester. Solcher Film ist unter dem Namen „Cellitfilm“ im Handel. Er gleicht in seinen Eigenschaften dem Zelluloidfilm, doch ist seine Festigkeit und Dehnung etwas geringer, seine Ausdehnung im Wasser größer (bis 1,5%), auch wird er durch die mechanische Beanspruchung des Gebrauchs rascher spröde, als Zelluloidfilm. Wo aber die Feuersicherheit das wesentliche Moment ist, ist er durchaus am Platze. Auch in der Form von Plan- und Rollfilmen ist er im Handel. Hersteller sind die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen.

Literatur:

1. Eders Jahrb. **1913,** 107.
2. Ders., Jahrbuch **1911,** 112. Wichtig ist auch: Filmfabrikation, in der Enzyklopadie der techn. Ch. von Ullmann, B. V., S. 523ff., außerdem Bonwitt, das Celluloid, Berlin 1912; für die Filmverarbeitung das Handb. d. prakt. Kinematographie von F. P. Liesegang; außerdem La technique cinematographique von L. Löbel, Paris 1912.

B. **Sensibilisierungsfarbstoffe.** Sensibilisatoren, engl.: sensitisers; franz.: sensibilisateurs.

Die lichtempfindlichen Silbersalze unserer photographischen Materialien, das Chlorsilber und das noch wichtigere Bromsilber, sind nur für sehr beschränkte spektrale Teile des weißen Lichtes empfindlich. Bromsilber zeigt in der Gelatinetrockenplatte ein nach beiden Seiten des Spektrums ziemlich steil abfallendes Lichtempfindlichkeitsmaximum etwa fur die Wellenlänge 430 $\mu\mu$ (G des Sonnenspektrums). Nach dem langwelligen roten Ende des Spektrums zu endet die Empfindlichkeit praktisch bei Wellenlänge 500, also im blaugrünen Teil des Spektrums. Für Chlorsilber liegt das Maximum sogar noch viel weiter nach der kurzwelligen Seite auf der Wellenlänge 400 (H) und endigt schon bei 430. Die Folge davon ist, daß beim Photographieren die Helligkeiten eines Objektes nicht nach ihren optischen, physiologischen Werten, sondern nur nach Maßgabe der blauen und violetten Strahlen, welche sie reflektieren, wiedergegeben werden. Die Silbersalze sind aber der Anfärbung mit organischen Farbstoffen zugänglich und empfangen dadurch unter Erhaltung des Empfindlichkeitsmaximums im blauen Teil des Spektrums Lichtempfindlichkeit auch für die farbigen Anteile des weißen Lichtes, welche von der Anfärbung absorbiert werden. Solche Farbstoffe nennt man Sensibilisierungsfarbstoffe, optische Sensibilisatoren oder kurzweg Sensibilisatoren. In allen Farbstoffgruppen finden sich Sensibilisatoren. Valenta[1]), Eberhard[2]), und viele andere haben zahlreiche Farbstoffe auf ihre Wirkung untersucht und dabei sehr viele Sensibilisatoren aufgefunden; doch haben nur eine Anzahl von Xanthonfarbstoffen und Chinolinfarbstoffen größere praktische Bedeutung gefunden. Es genügt nicht, daß ein Farbstoff überhaupt sensibilisiert, sondern die Empfindlichkeitssteigerung für längere Wellen muß erheblich sein unter tunlichster Erhaltung der gesamten Lichtempfindlichkeit.

Bei der Anfarbung der Silbersalze findet keine chemische Verbindung der Farbstoffe mit diesen statt, sondern die Anfärbung folgt dem Adsorptionsgesetz; die Farbstoffe müssen gegen Silbersalze „substantiv“ sein. Aber nicht jeder Farbstoff, der Silbersalze anfärbt, ist nun auch ein praktisch brauchbarer oder überhaupt ein Sensibilisator. Man hat noch gar keine Klarheit darüber, welche Struktur des Farbstoffs notwendig ist, um ihn zu einem Sensibilisator zu gestalten, wenn man auch innerhalb der einzelnen Farbstoffgruppen zahlreiche Erfahrungen darüber gemacht hat, welche Substitutionen z. B. das Sensibilisierungsvermögen erhöhen oder erniedrigen. Solche Befunde gelten nur innerhalb der betreffenden, oder wenigstens einer nahe verwandten Farbstoffgruppe[3]). Sicher bestehen Beziehungen zwischen der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe und ihren sensibilisierenden Eigenschaften; aber nicht alle lichtempfindlichen, gleichzeitig für Silbersalze substantiven Farbstoffe sind Sensibilisatoren und innerhalb einer Farbstoffgruppe sind nicht die in gewöhnlichem Sinne lichtempfindlichsten Farbstoffe auch die besten Sensibilisatoren. Auch zur Fluoreszenz der Farbstoffe hat man das Sensibilisierungsvermögen schon wiederholt in Beziehung gebracht; doch konnten immer recht schwerwiegende Einwendungen dagegen gemacht werden. Vor einigen Jahren hat nun J. Stark die latente Fluoreszenz zur Erklärung zu Hilfe genommen[4]) und auch für einzelne Sensibilisatoren eine solche Fluoreszenz am angefärbten Silbersalz nachgewiesen.

Die Menge des vom Silbersalz aufgenommenen Farbstoffs ist außerordentlich gering — die Anfärbung ist oft kaum sichtbar selbst bei kräftigster Sensibili-

sierung — und auch praktisch braucht man nur sehr kleine Mengen Farbstoff. So soll man mit 1 g Pinachrom (s. u.) 235 qm Bromsilbertrockenplatten sensibilisieren können. Es gibt Substanzen, die durch ihre Anwesenheit bei der Sensibilisierung diese fordern; hierher gehört z. B. das Ammoniak, das wahrscheinlich als schwaches Silbersalzlösungsmittel in zahlreichen Fällen günstig wirkt. Es gibt aber auch Störungsmittel, wozu bei der Sensibilisierung von Bromsilber vor allem lösliche Bromsalze gehören neben zahlreichen andern. Auch die Zusätze und Fabrikationsverunreinigungen der gewöhnlichen Handelsprodukte der Sensibilisierungsfarbstoffe gehören zu solchen Störern. Es ist deshalb notwendig, Sensibilisierungsfarbstoffe im Zustande tunlichster chemischer Reinheit anzuwenden.

1. Xanthon-Farbstoffe. Sie leiten sich vom Xanthon $C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$ ab.

Von den zahlreichen Untergruppen interessieren hier jedoch nur zwei: die Rhodamine (Aminophtaleine) und die Eosine (Oxyphtaleine).

Die Rhodamine haben nur eine sehr beschränkte Anwendung gefunden, obwohl sie alle ziemlich gute Sensibilisatoren sind. Nach Eder[5]) soll Tetrachlortetraäthyl-Rhodaminmethylester am besten sein. Meist kommt jedoch das Rhodamin 3 B, Tetraäthyl - Rhodaminäthylesterchlorhydrat, zur Anwendung. Man gebraucht es zur Herstellung von sensibilisierten Bromsilberpapieren, welche zur Aktinometrie des Tageslichtes dienen sollen[6]).

Die Eosine sind dagegen sehr viel wichtiger als Sensibilisatoren. 2 Jahrzehnte lang waren sie überhaupt die Sensibilisatoren und auch heute noch sind weitaus die meisten farbenempfindlichen Platten des Handels mit Eosinen sensibilisiert. Die Eosine leiten sich alle vom Resorcinphtalein ab (vgl. G. Schultz, Farbstofftabellen, Berlin 1914). Dieses selbst, das in Form des Natriumsalzes als Fluorescein oder Uranin als Sensibilisator gebraucht wird, hat kaum mehr praktische Bedeutung.

Monobromfluorescein ist ein nicht unwichtiger Sensibilisator für Bromsilberkollodium[7]). Für die Belichtung hinter dem Grünfilter beim Dreifarbendruck hat es auch heute seine Bedeutung noch nicht völlig verloren. Für Bromsilbergelatine hat es keine Anwendung gefunden. Dasselbe gilt für das

Dibromfluorescein, welches auch nur beschränkte Anwendung für Bromsilberkollodium fand und noch findet. Eine erhebliche Bedeutung kommt dagegen dem Tetrabromfluorescein zu, das photographisch das „Eosin" heißt. Mit der Belastung des Xanthonringes mit Halogen wächst das Sensibilisierungsvermögen für Bromsilbergelatine stark, so daß das Tetrabromfluorescein in der Form seines reinen Natriumsalzes auch als trefflicher Sensibilisator für Bromsilbergelatine Anwendung findet. Damit sensibilisierte Platten zeigen ein kräftiges Sensibilisierungsband mit dem Maximum der Intensität etwa auf der Wellenlänge 545. Auch in der Bromsilberkollodiumemulsion ist es sehr wirksam und findet viel Anwendung. Bei der Sensibilisierung von Gaslichtpapieren ist es sogar der praktisch beste Farbstoff.

Dijodfluorescein ist ein trefflicher Sensibilisator für Bromsilbergelatine- und Kollodium, der das Eosin an Wirksamkeit übertrifft. Das Sensibilisierungsband ist breiter, intensiver und weiter nach Rot gerückt; es hat sein Maximum auf der Wellenlänge 550.

Erythrosin oder Tetrajodfluorescein ist der weitaus wichtigste Sensibilisator. Die weitere Belastung des Molekuls hat das Sensibilisierungsmaximum auf die Wellenlänge 560 verschoben. Das Sensibilisierungsband ist breit und reicht bei reichlicher Belichtungszeit bis zur Wellenlänge 600 einerseits, bis 520 andererseits, Durch Schirmwirkung der mitangefärbten Gelatine sieht man manchmal ein schwaches Minimum auf der Wellenlänge 535. Auch das Erythrosin findet meist in der Form des Natriumsalzes, seltener in der des Ammonium- oder des Kaliumsalzes Anwendung. Man könnte annehmen, daß weitere Substitutionen mit Halogen, welche dann im Phtalsäurerest stattfinden müssen, das Sensibilisierungsvermögen noch verbessern müßten. Wohl wird das Maximum noch weiter nach dem roten Ende des Spektrums verschoben, aber beim Tetrachlortetrajodfluorescein oder Rose bengale nimmt die sensibilisierende Kraft wieder ab. Heute hat man in den Isocyaninen bessere Sensibilisatoren für Gelb und Orange.

Allgemeine Eigenschaften der Eosine: Die Eosine sind zweibasische Säuren (auch das Phenolhydroxyl übt Säurefunktion aus), welche Kohlensäure aus ihren Salzen austreiben. Die freien Anhydrosäuren sind in Wasser schwerlöslich und finden keine photographische Anwendung. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Farbe dieser Lösungen geht von grüngelb beim Fluorescein bis geraniumrot beim Rose bengale. Die scharfen Absorptionsstreifen liegen im Grün, sie sind gegen die Sensibilisierungsstreifen jeweils um 300—400 A. E. nach dem blauen Ende des

Spektrums verschoben. Die Silbersalze sind schwer löslich. Ein Liter wäßriger Erythrosinsilberlösung enthält nur $\frac{1}{2.10^6}$ g Mol. Soweit sie gelöst sind, haben sie die Färbung und das Absorptionsspektrum der Alkalisalze. Für sich finden sie als Sensibilisatoren kaum Verwendung, wohl aber in Ammoniak gelöst.

	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Max. Absorpt.	Max. Sensibil.
Fluoresceinnatrium	$C_{20}H_{10}O_5Na_2$	376	495	525
Monobromfluoresceinnatrium	$C_{20}H_9O_5BrNa_2$	455	500	533
Dibromfluoresceinnatrium . .	$C_{20}H_8O_5Br_2Na_2$	533,8	505	541
Tetrabromfluoresceinnatrium	$C_{20}H_6O_5Br_4Na_2\ 6H_2O$	799,8	520	545
Dijodfluoresceinnatrium . . .	$C_{20}H_8O_5J_2Na_2$	627,8	523	550
Tetrajodfluoresceinnatrium .	$C_{20}H_6O_5J_4Na_2$	879,7	527	560
Tetrachlortetrajodfluoresceinnatrium	$C_{20}H_2O_5J_4Cl_4Na_2$	1017,5	550	590

Die maximale Absorption ist für wäßrige, sehr verdünnte Lösungen, die maximale Sensibilisierung für hochempfindliche Gelatinetrockenplatten, welche mit den Farbstofflösungen im Badeverfahren sensibilisiert wurden, angegeben.

2. Isocyanine und Cyanine. Läßt man Ätzalkalien auf ein Gemenge von Lepidinalkyljodid und Chinolinalkyljodid einwirken, so entstehen blaue Farbstoffe: Cyanine. Nimmt man statt Lepidinalkyljodid Chinaldinalkyljodid so erhalt man Chinaldincyanin, welches eine Zeitlang unter dem Namen Äthylrot ein wichtiger Sensibilisator war. Einführung von Alkyl, insbesonders aber von Alkoxyl in die aromatischen Kerne führt zu violetten bis blauvioletten Farbstoffen, welche fast ohne Ausnahme treffliche Sensibilisatoren sind. Orthosubstituierte Chinolinbasen liefern keine Isocyanine, p- und m-substituierte dagegen meist sehr gut kristallisierende [3].

Die Bruttoformel des Äthylrots ist $C_{23}H_{23}N_2J$. Die Konstitution der Isocyanine und der Cyanine ist auch heute noch strittig. Miethe und Book [8]), W. Konig [9]), E. König [10]), E. Vongerichten und C. Höfchen [11]) haben eingehend darüber diskutiert, ohne zu einem Abschluß zu kommen. Von den meisten Isocyaninen des Handels ist nicht näher bekannt, von welchen Chinaldin- oder Chinolinderivaten sie sich ableiten. Die Literatur darüber ist fast nur Patentliteratur [12]). Ein besondere Gruppe stellen die Pinacyanole dar, welche durch Einwirkung von Alkalien auf Chinolin- und Chinaldinsalze bei Gegenwart von Formaldehyd entstehen. Aus fertigen Isocyaninen erhält man durch Formaldehyd keine Cyanole. Jedem Isocyanin entspricht ein Isocyanol [13]).

Die Isocyanine und die Isocyanole sind schön kristallisiert, mit metallischem Reflex der Kristalle. In Chloroform sind sie leicht löslich, schwieriger in Alkohol. Mit Wasser bilden sie erst bei höherer Temperatur wahre Lösungen; in der Kälte sind sie kolloid gelöst [14]). Dies erklärt den großen Unterschied im Charakter der Absorptionsspektren je nach dem Lösungsmittel. Säuren entfärben die Lösungen der Isocyanine und der meisten Isocyanole — schon Kohlensäure tut dies — unter Bildung zweisäuriger Salze. Isocyanine und Isocyanole haben stark basischen Farbstoffcharakter; sie färben Gelatine intensiv und hartnäckig an.

Orthochrom T. (M)*). p-Toluchinaldin-p-Toluchinolinäthylcyaninjodid. Absorbiert in wäßriger Lösung maximal auf den Wellenlängen 520 und 562. Die Sensibilisierungsmaxima liegen auf 540 und 590. Orthochrom ist ein guter Sensibilisator für Gelatineplatten, denen er Orangeempfindlichkeit verleiht [15]) [16]).

Pinaverdol (M). o-Toluchinaldin-Chinolinmethylcyanin. Absorbiert in wäßriger Lösung maximal auf den Wellenlängen 515 und 558. Die Sensibilisierungsbänder sind breit mit größter Intensität auf 530 und 580; die Grünlücke — die unempfindliche Stelle zwischen der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers und dem sensibilisierten Teil — ist nur schmal. Pinaverdol ist ein trefflicher Sensibilisator für Bromsilberkollodiumemulsion für Mehrfarbendruckzwecke [15]) [16]).

Pinachrom (M). Nähere chemische Natur nicht bekannt; enthält Alkyloxyl im Kern [3a]). Absorbiert maximal auf 530 und 570 und sensibilisiert maximal für die Wellenlängen 550 und 600. War bislang

*) Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

der wichtigste Sensibilisator für sog. panchromatische Platten; wahrscheinlich ist auch die Lumière-Autochromplatte damit sensibilisiert [15]) [16]).

Pinachromviolett (M). Ist ein Isocyanin. Maximale Absorption der wäßrigen Lösung auf 560 und 605. Sensibilisiert gut gleichmäßig mit besonderer Wirkung nahe 580 und 640. Die Grünlücke kann durch Pinachrom oder Orthochrom verbessert werden [16]).

Pinachromblau (M). Ist ein Isocyanol. Absorbiert maximal auf 565 und 615; sensibilisiert maximal auf 580 und 680. Bei längerer Belichtung geht die Empfindlichkeit im Spektrum bis zu Wellenlänge 760. Ist ein vorzüglicher Sensibilisator für Dunkelrot und Orange bis ins Gelbgrün [16]).

Pinacyanol (M). Wie ja der Name besagt, ein Isocyanol. Absorbiert maximal auf 555 und 605; sensibilisiert maximal für 575 und 645. Ist auch ein trefflicher Rotsensibilisator für Bromsilberkollodiumemulsion [16]).

Pinacyanolblau (M). Ein Isocyanol, das nach Eder vor dem vorgenannten keine Vorzüge aufweist [16]).

Homokol (By)*). Entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf die Additionsprodukte von Dialkylsulfaten an Chinaldine und dessen Homologe [17]). Toluchinaldin-Dimethylsulfat führt zum Homokol. Das Handelsprodukt ist übrigens mit etwa 25 % Isochinolinrot versetzt, um klares Arbeiten der damit sensibilisierten Platten zu erzielen. Der Farbstoff ist vollkommener in Wasser löslich, als das entsprechende Isocyaninjodid und soll deshalb reiner arbeiten. Die Absorptionsbänder sind auch etwas breiter und die Sensibilisierung deshalb gut gleichmäßig. Die Maxima der Absorption in wäßriger Lösung liegen auf 512 und 552, die der Sensibilisierung auf 535 und 585; die eigentliche Rotsensibilisierung ist gering [18]).

Perikol (By) hat heute als Sensibilisator keine Bedeutung mehr, da es die Wirkung des alten Äthylrots nicht überschritt.

Isokol (By). Ist eine Mischung des mit Isochinolinrot versetzten Homokols mit einem Farbstoff, der aus einem Isocyanin durch Oxydation mit Ferrizyankalium hervorgegangen ist. Dieser ist für sich ein guter Rotsensibilisator nach Art der Pinacyanole. Isokol sensibilisiert sehr gleichmäßig bis tief ins Rot.

Cyanin. Das alte Cyanin, Lepidin-Chinolinamylcyaninjodid, war lange Zeit der wichtigste Rotsensibilisator, ist heute aber nur noch von Interesse durch die Verwandtschaft mit dem:

Dicyanin (M). Dieser Farbstoff enthält 2 Lepidinkerne und kein Chinolin. Gibt in wäßriger Lösung nur ein Absorptionsband, in alkoholischer drei, mit der Hauptabsorption auf 520, 560 und 600. Die Sensibilisierungsmaxima liegen auf den Wellenlängen 580, 610 und 700. Bei längerer Belichtungszeit reicht die Wirkung bis tief ins Ultrarot, etwa bis 880. Ist auch für Bromsilberkollodium ein sehr guter Rotsensibilisator [15]) [16]).

Dicyanin A (M). Ist ein Sensibilisator, der seine Wirkung noch weiter ins Ultrarot erstreckt. Es ist ein äthoxyliertes Dicyanin [16]). Solche Ultrarotsensibilisatoren haben nur Interesse für wissenschaftlich-photographische Zwecke, z. B. für die Spektrumphotographie. Für die Zwecke der praktischen Photographie und der photomechanischen Verfahren reicht die Rotempfindlichkeit der eigentlichen, älteren Isocyanine vollkommen aus.

Allgemeine Eigenschaften: Gegen die Lage der Absorptionsbänder in niedrig brechenden Lösungsmitteln findet bei der Sensibilisierung eine Verschiebung um etwa 250 AE. statt, entsprechend der Kundtschen Regel, die also für Xanthonfarbstoffe und für die Cyanine und deren Verwandte gilt. Gleichzeitig rücken die beiden Absorptionsbänder bei der Sensibilisierung um etwa 100 AE. auseinander. Bei der Sensibilisierung von Kollodiumemulsionen überwiegt die Wirkung des längerwelligen Bandes, bei Gelatineemulsionen dagegen die des kürzerwelligen [15]).

Anwendung und Anwendungsformen: Man unterscheidet zwei Hauptformen, 1. das Sensibilisieren durch Baden der lichtempfindlichen Materialien in wäßrigen, oder bei den Isocyaninen besser in wäßrig-alkoholischen Lösungen [20]) und 2. das Sensibilisieren in der Emulsion durch Zugabe der Farbstoffe in wäßriger oder für Kollodiumemulsionen in alkoholischer Lösung. Bei beiden Formen ist die Anwesenheit von Bromion der Sensibilisierung sehr hinderlich, einzelne Farbstoffe erfordern zur Entfaltung ihrer vollen Wirkung bei Bromsilberkollodiumemulsionen sogar freie Silberionen. Das Baden wird bei Bromsilberkollodium manchmal ersetzt durch Übergießen der frischen Kollodiumplatte mit der ammoniakalischen Farbstoffsilberlösung bzw. mit alkoholischer Farbstofflösung — sog. Farbgüsse. Xanthonfarbstoffe arbeiten im Badeverfahren in Konzentrationen 1:20000 am besten, Isocyanine in Konzentrationen von 1:100000. 1 l Gelatineemulsion erfordert etwa 0,03 g

*) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln.

Eosin zur Sensibilisierung und von den Isocyaninen und deren Verwandten genügen oft noch geringere Mengen. Ammoniak im Farbbad oder in der Emulsion fördert im allgemeinen die Sensibilisierung — es gibt wichtige Ausnahmen — vermindert aber immer die Haltbarkeit der Platten oder Emulsionen. Über die gleichzeitige Verwendung von verschiedenen Sensibilisatoren liegen interessante Untersuchungen von Daur vor[21]).

Bezugsquellen und Handelsformen: Als Hauptlieferant für Sensibilisatoren kommen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. in Betracht, die in Isocyaninen den Markt beherrschen und auch die Xanthonfarbstoffe und andere Sensibilisierungsfarbstoffe in gehöriger Reinheit liefern. Bei den hohen Preisen der Isocyanine — bis zu 40 M. für 1 g — werden diese in kleinster Menge, — in Bruchteilen von Grammen abgegeben. Auch alkoholische Lösungen 1:1000 sind von 100 ccm an zu haben. Von den Xanthonfarbstoffen kosten 10 g 1 M. Vor 1914 gingen deutsche S.-Farbstoffe in alle Welt; ihre volkswirtschaftliche Bedeutung ist bei dem minimalen Verbrauch jedoch unbeachtlich.

Literatur:

Eine zusammenfassende Behandlung haben die Sensibilisierungsfarbstoffe — unter Einschluß der neueren Erscheinungen — noch in keinem Lande gefunden. Eine gute Zusammenstellung der wichtigeren Sensibilisatoren u. ihrer Eigenschaften, soweit sie bis zum Jahr 1906 bekannt waren, steht in H. W. Vogel, Photochemie, V. Aufl., bearb. v. E. König. Die zahlreiche Einzelliteratur ist sehr zerstreut und findet sich hauptsächlich in den photographischen Fachzeitschriften.

1. Photographische Korrespondenz 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1905, 1907, jeweils in mehreren Abhandlungen.
2. Phot. Korrespondenz **1895,** 375—78; **1896,** 116—124; **1899,** 81—85.
3. Eders Jahrb. f. Phot. u. Reproduktionstechnik **1903,** 306/7.
3a. Phot. Korrespondenz **1904,** 108—16.
4. Physik. Z. **8,** 248—50 (1907), ref. Zentrbl. **1907 I,** 1526.
5. Phot. Korrespondenz **1894,** 227.
6. Eders Jahrb. **1898,** 439; **1903,** 300—306.
7. Phot. Korrespondenz **1902,** 387—92.
8. Ber. chem. Ges. **37,** 2008, 2821 (1904), ref. Zentrbl. **1904 II,** 124, 663; auch Phot. Korrespondenz **1906,** 14—19.
9. J. prakt. Chem. **73,** 100—108 (1906), ref. Zentrbl. **1906 I,** 761—63.
10. Phot. Korrespondenz **1905,** 135—37; **1916,** 162—165.
11. Ber. chem. Ges. **41,** 3054—3062 (1908), ref. Zentrbl. **1908 II,** 1606—1608.
12. DRP. 142 926, 158 078, 158 349, 167 159, 167 770, 168 948, 170 048, 170 049, 172 118, 173 688, 175 034, 200 207.
13. DRP. 172 118, 175 034.
14. Zentralbl **1909 I,** 85.
15. Eders Jahrb. **1905,** 183—190.
16. Phot. Korrespondenz **1915,** 271—277.
17. DRP. 158 080.
18. Phot. Wochenblatt **1905,** 371.
19. DRP. 179 048.
20. Phot. Korrespondenz **1907,** 449/50.
22. Eders Jahrb. **1909,** 96—98.

C. **Entwickler,** engl.: developer; franz.: développateur, révélateur.

Man bezeichnet damit sowohl die zur Hervorrufung des latenten Bildes auf photographischen Platten usw. notwendigen Mischungen aus reduzierender Substanz, Alkalisulfit und Alkali, als auch die reduzierende Substanz selbst. Andresen unterscheidet an einer Entwicklersubstanz[1]):

1. Die Schnelligkeit oder „Rapidität“, mit der bestimmte Schwarzungsgrade erreicht werden. Von dieser hängt die Entwicklungsdauer ab.
2. Die Abstufung der Schwärzungen, die sich für eine aufsteigende Reihe von Belichtungswerten ergibt. Dies ist die sog. „Gradation“.
3. Die Fähigkeit, gewisse minimale Lichteindrücke noch hervorzurufen. Der „Expositionsfaktor“ gibt das Verhältnis dieser Lichtmenge zu der an, die mit dem als normal angenommenen Ferrooxalatentwickler gerade noch erkennbar gemacht wird.
4. Die Eigenschaft, nur belichtetes Halogensilber anzugreifen, unbelichtetes aber intakt zu lassen. Auch diese Eigenschaft ist für alle Entwicklersubstanzen nur relativ; bei genügend langer Einwirkung erzeugen alle den sog. Entwicklungsschleier.
5. Die „Abstimmbarkeit“ oder die Fähigkeit, durch Änderung der Zusammensetzung der Entwicklerlösung, der Temperatur oder durch bestimmte Zusätze, besonders von Bromkalium, Variationen der unter 1—3 genannten Eigenschaften, besonders auch der unter 2 genannten Gradation zu ermöglichen.

Bei der Prüfung einer Entwicklersubstanz auf diese Eigenschaften ist nicht außer acht zu lassen, daß sie alle auch Funktionen des angewandten lichtempfindlichen Materials sind, also die Festlegung absoluter, stets reproduzierbarer Werte nicht gestatten.

Zu 1) unterscheidet man langsame Entwickler und Rapidentwickler. Die Grenze ist nicht scharf zu ziehen. Entwickler, bei denen die Zeitdauer der Entwicklung einer Platte etwa 3 Minuten nicht überschreitet, nennt man Rapidentwickler. Unter Ver-

wendung von Ätzalkalien als Zusatz läßt sich aber auch die große Mehrzahl der langsamen Entwickler zu Rapidentwicklern gestalten.

Zu 3). Diese Fähigkeit steht im Zusammenhang mit dem Reduktionspotential des Entwicklers. Aber auch dieses ist keine feststehende Größe, sondern ändert sich stark mit den Versuchsbedingungen und mit dem Fortschreiten des Entwicklungsprozesses selbst durch den Einfluß der Oxydationsprodukte. Auch der relative Reduktionswert ist deshalb keine unveränderliche Größe. Man versteht darunter die g-Mole Silber, welche 1 g-Mol Entwicklersubstanz in sulfitischer Lösung und bei Gegenwart von Alkali aus überschüssigem, frisch gefälltem Bromsilber zu reduzieren vermag[2]). Insbesondere hängt die praktisch wichtige Ausgiebigkeit eines Entwicklers davon ab.

Zu 5). Rapidentwickler haben immer schlechte Abstimmbarkeit, auch dann, wenn man sie aus gut abstimmbaren, langsamen Entwicklersubstanzen mit Hilfe starken Alkalis herstellt.

Die Temperatur übt auf viele Entwickler einen sehr starken Einfluß aus. Der Temperaturkoeffizient ist gegeben durch: $\frac{\log T - \log t}{Z} \times 10$, worin T die längere, t die kürzere Zeit bis zum Erscheinen des Bildes bedeutet, Z die Temperaturdifferenz der entwickelnden Lösungen. Diese Definition rührt von Wall her[3]) und hat sich praktisch bewährt.

Unter dem Entwicklungsfaktor nach Watkins[4]) versteht man das Verhältnis der Zeit zur Erzielung eines richtig entwickelten Bildes zur Zeit, in der die ersten Bildspuren erscheinen. Für eine bestimmte Entwicklerzusammensetzung ist der Entwicklungsfaktor ziemlich unabhängig von der Temperatur, der Alkalimenge und auch der Verdünnung. Er ist auch für die Entwicklersubstanz selbst, allerdings in ziemlich weiten Grenzen, charakteristisch. Eine sehr nützliche Methode zur Bestimmung der Haltbarkeit einer Entwicklerlösung hat kürzlich Milbauer angegeben (20); es ist die sog. Bestimmung der Halbwertzeit. Ein 100 ccm-Fläschchen wird mit dem frisch angesetzten Entwickler gefüllt bis an den Hals von 1 qcm Querschnitt, der unverschlossen bleibt. Man bestimmt nun die Zeit, innerhalb der die Rapidität des Entwicklers auf die Hälfte der ursprünglichen gesunken ist.

Eine Art von Normalentwickler zur Untersuchung einer in ihrer Wirkungsweise noch unbekannten Entwicklersubstanz erhält man, wenn man 1 g der Substanz und 10 g krist. Natriumsulfit in Wasser löst, auf 100 ccm auffüllt und dazu 50 ccm einer 10%igen Lösung von kristallisiertem Natriumkarbonat setzt.

Die chemische Natur der Entwicklersubstanzen: Außer dem Ferrooxalat, das in überschüssigem Kaliumoxalat gelöst einen auch heute noch nicht unwichtigen Entwickler darstellt, sind alle brauchbaren und in die Praxis eingeführten Entwicklersubstanzen substituierte Derivate der aromatischen Reihe, welche wenigstens zwei in Ortho- oder Parastellung befindliche Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten. Über die dabei obwaltenden Gesetzmäßigkeiten und chemischen Beziehungen, insbesondere auch über die analytische Unterscheidung der Entwicklungssubstanzen, soweit sie bis zum Jahr 1903 bekannt waren, findet sich eine treffliche, aus der Feder Andresens stammende Abhandlung in Eders Handbuch der Photographie, Band III der 5. Auflage. S. a. Eders Jahrbuch 1904 S. 133/135. Über die Verwendung des Ammoniummolybdats als Reagens zur Unterscheidung der Entwicklersubstanzen machte Valenta wertvolle Angaben (Phot. Korresp. 1917, 269—271.)

1. Adurol. Adurol-Hauff ist Chlorhydrochinon. Adurol-Schering Bromhydrochinon. $C_6H_3(OH)_2Cl$. bzw. $C_6H_3(OH)_2Br$. (Heute soll auch Adurol-Schering Chlorhydrochinon sein.)
Mol.-Gew. des Chlorhydrochinons: 145,5,
„ „ Bromhydrochinons: 189.
Chlorhydrochinon bildet weißliche, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Benzol, aus Ligroin langgestreckte Tafeln. Bromhydrochinon bildet aus beiden Lösungsmitteln Blättchen.

Chlorhydrochinon schmilzt bei 103 bis 104° C, Bromhydrochinon bei 109—110°.

Man erhält beide aus Hydrochinon durch Zugabe der berechneten Menge Halogen, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Wird durch Oxydationsmittel in Chlorchinon vom Schmp. 57° bzw. in Bromchinon vom Schmp. 55—56° verwandelt.

Löslichkeit: Beide sind sehr leicht löslich in Wasser (etwa 1:1), Alkohol und Äther. Beide sind in Ligroin sehr schwer löslich. Das Bromderivat ist in heißem Benzol leicht löslich, worin das Chlorderivat schwer löslich ist. Dagegen ist dieses leicht löslich in heißem Chloroform. 10%ige Natriumsulfitlösung löst bei 15° in 100 ccm 65 g.

Physiologische Wirkung: Adurol ist, wie seine Muttersubstanz, das Hydrochinon, zweifellos giftig. Aber es besitzt nicht die Eigenschaft mancher anderer Entwicklersub-

stanzen, beim Gebrauch heftige und schwer heilende Ekzeme zu geben.

Chemische Prüfung: Unterscheidung von Hydrochinon und unter sich durch den Schmelzpunkt.

Adurol ist in fester Form gut haltbar und auch seine gebräuchlichen Entwicklerlösungen sind sehr haltbar. Die Halbwertzeit nach Milbauer beträgt 30 Tage.

Die Rapidität ist eine mittlere. Das Bild erscheint in 50 sec und ist in 250 sec ausentwickelt. Entwicklungsfaktor nach Watkins also 5. Die Gradation ist weicher und zarter, als bei Hydrochinon, es arbeitet auch klarer als dieses. Der Temperaturkoeffizient ist niedriger, als bei diesem. Die Abstimmbarkeit durch Bromkalium ist gut. Als Alkali wird Soda oder Pottasche verwendet. Entwickelt auch mit Sulfit allein, aber nur sehr langsam. Die beste Sodamenge für 10 g Adurol ist 25 g, wobei wasserfreie, chemisch reine Soda angenommen ist. 10 g erfordern 5,6 g Ätznatron zur Phenolatbildung. Adurol-Phenolatentwickler sind Rapidentwickler. Der Name Adurol ist den beiden herstellenden Firmen geschützt.

Der *Preis* für das kg beträgt 59 M. (1914). Kommt auch in Form konz. Entwicklerlösungen in den Handel.

Literatur:

Eders Handbuch 5. Aufl. Bd. III, S. 496 (daselbst auch Schwarzungskurven und 5).

2. Amidol. 2-4-Diamidophenolhydrochlorid: $C_6H_3.OH.(NH_2HCl)_2$.Mol.-Gew. 197. Farblose Nadeln. 100 T. kaltes Wasser lösen 30 T. Auch die Amidolbase ist leichtlöslich. 100 T. einer 10%igen Natriumsulfitlösung lösen in der Kälte 28 T. Amidol. Ist in Alkohol und Äther nur schwer löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Darstellungsweise: F. Reverdin und de la Harpe gaben eine solche an [6]).

D^0: 1,223.

Gibt bei der Oxydation kein Chinon; Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine intensiv rote Färbung. Amidol ist wahrscheinlich giftig und erzeugt bei empfindlicher Haut auch Ekzeme [7]).

Chemische Prüfung: Pottasche erzeugt in den sulfithaltigen Lösungen sofort eine blaue Färbung, Ätzalkalien eine bordeauxrote; Kaliumoxalat fällt sehr schwerlösliches Oxalat.

Amidol ist von mäßiger Haltbarkeit. In nicht gut verschlossener Packung färbt es sich bald schwarz und büßt seine Wirksamkeit ein. Die Entwicklerlösungen sind sehr schlecht haltbar, ohne äußerliche Veränderung sinkt das Entwicklungsvermögen rasch; die Halbwertzeit beträgt nur 17 Stunden.

Amidol ist ein Rapidentwickler. Das Bild erscheint in 13 sec und ist in 120 sec. ausentwickelt. Entwicklungsfaktor also 9,2.

Die Farbe des Silberniederschlages ist sehr rein grauschwarz, auch auf Bromsilberpapier. Der Expositionsfaktor ist klein, Amidol holt viel heraus, wie der technische Ausdruck lautet. Fixiernatron beschleunigt in kleinen Mengen. Bromkalium verzögert kaum, hält aber gut klar. Auch der Temperaturkoeffizient ist klein, doch gibt höhere Temperatur Erhöhung der Dichte. Die Abstimmbarkeit ist durch die Verdünnung unter Zusatz von ziemlich viel Bromkalium gegeben. Amidol entwickelt ohne Zusatz von Alkali in sulfitischer Lösung. Alkalien erzeugen Schleier und der Entwickler verdirbt rasch.

Hersteller sind AG. für Anilinfabrikation, Berlin (Agfa) und J. Hauff GmbH., Feuerbach. Der Name ist geschützt; die Patente sind aber längst abgelaufen und das Amidol wird besonders im Auslande viel unter dem Namen Diamidophenol verkauft.

Der *Preis* für das kg betrug 1914 M. 67,50.

Literatur:

Eders Handbuch Bd. III, S. 508.

3. Brenzkatechin, engl.: pyrokatechine, häufiger abgek. katchin (auch Pyrokatechin, cachin); franz.: pyrocatéchine. Orthodioxybenzol: $C_6H_4(OH)_2$. Mol.-Gew. 110,1. Bildet, aus Wasser kristallisiert, prismatische Nadeln, aus Benzol breite Blätter. Farblos. Ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich; auch löslich in Benzol.

Schmelzpunkt: 104°.

Siedepunkt: 245°.

Darstellung: Schmelzen von Chlorphenol oder Phenolsulfosäure mit Kalihydrat.

D^0: 1,34.

Liefert kein Chinon bei der Oxydation. Eisenchlorid erzeugt eine smaragdgrüne Färbung, die mit Natriumkarbonat violettrot wird. Brenzkatechin ist ein heftiges Gift; 5 mg auf 1 kg Körpergewicht sind tödlich. Doch entstehen bei der Verwendung keine Ekzeme.

Chemische Prüfung: Bleisalze (Azetat und bas. Azetat) erzeugen einen schwerlöslichen Niederschlag von $C_6H_4O_2Pb$, der zur quantitativen Bestimmung verwendet werden kann. 1 g = 0,3494 g Brenzkatechin. Die wäßrige Lösung darf beim Sieden nicht nach Phenol riechen. Schwefelsäure darf nur Rosafärbung geben, keine Braunfärbung. Brenzkatechin ist von sehr guter Haltbarkeit. Die Haltbarkeit der Ent-

wicklerlösung ist gut; die Halbwertzeit beträgt 19 Tage.

Brenzkatechin ist ein langsamer Entwickler. Das Bild erscheint in 42 sec und ist erst in 375 sec ausentwickelt. Entwicklungsfaktor 9. Gibt sehr gute Gradation und arbeitet hervorragend klar. Zur Phenolatbildung brauchen 10 g Br. 7,2 g Ätznatron. Brenzkatechinphenolat ist nach Hübl der rapideste Entwickler [8]). Bei diesem ist die Abstimmbarkeit durch Bromkalium gering, bei Brenzkatechin-Soda oder -Pottasche dagegen sehr gut. Bei letzteren ist auch der Temperaturkoeffizient hoch. Für 10 g Brenzkatechin ist das Sodaoptimum 60 g. Der relative Reduktionswert ist 2,26. Sehr geeignet zur Standentwicklung (8).

Bezugsquellen: Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul bei Dresden und E. Merck, Darmstadt, sowie die Höchster Farbwerke.

Preis: 12—15 M. für sublimierte oder kristallisierte Ware (1914).

Literatur:

Eders Handbuch **3**, 494.

4. Chloranol. Molekularverbindung aus zwei Mol. Monomethylparamidophenol und 1 Mol Chlorhydrochinon. $2(C_6H_4OH.NH\text{-}CH_3).C_6H_4(OH)_2Cl$.

Verhält sich chemisch und photographisch sehr ähnlich dem Metochinon (s. Nr. 14). Soll haltbarer sein, als dieses. Erhitzen mit Säuren spaltet die Verbindung. Ist durch KBr gut abstimmbar.

Hersteller: Lumière u. Jougla in Lyon.

Literatur:

Eders Handbuch **1914**, 335.

5. Diaminoresorzin. $C_6H_2.OH.OH.NH_2\text{-}HCl.NH_2\text{-}HCl$. Chlorhydrat des 4-6-Diamino-1-2-resorzins. Entwickelt ohne Alkali, nur mit Sulfit allein. Es wurde, oder wird noch von der Firma Lumière-frères in Lyon in den Handel gebracht und findet als Amidolersatz in Frankreich eine beschränkte Verwendung.

Literatur:

Eders Handbuch **1898**, 100.
Dass., **3**, 326.

6. Diogen. Saures Natriumsalz der α_1-Amino β_1-naphtol β_2-β_3-disulfosäure. Ein dem Eikonogen ähnlicher, von der Agfa in Berlin früher in Substanz und in konz. Form in den Handel gebrachter Entwickler.

Literatur:

Eders Jahrbuch **1899**, **522**.

7. Diphenal. Das Phenolat des Diaminooxydiphenyls $NaO.NH_2.C_6H_3 — C_6H_4.NH_2$, kam in konz. Lösung einige Zeit durch die Agfa in den Handel.

Literatur:

Phot. Korrespondenz **1897**, 483, 590.

8. Edinol. Hydrochlorid des Meta-amino-ortho-oxy-benzoylalkohols. $C_6H_3.OH.NH_2\text{-}HCl.CH_2\text{-}OH$. Mol.-Gew. 139,1. *Schmelzpunkt*: 135—142°.

Das Handelsprodukt ist ein gelblichweißes Pulver ohne erkennbare Kristallform. Gibt mit Oxydationsmitteln kein Chinon und mit Eisenchlorid eine grüne Farbung wie das Brenzkatechin. Es unterscheidet sich von diesem jedoch durch die Fähigkeit eine Diazoverbindung zu geben, die mit α-Naphtol-ε-disulfosäure einen ponceauroten Farbstoff gibt. Ist in Wasser leicht löslich; auch die Base löst sich im Verhältnis 1:12 in kaltem Wasser (Unterschied vom Paraminophenol).

Edinol erzeugt kein Ekzem.

Edinol ist gut haltbar und auch seine Entwicklerlösungen sind haltbar; die Halbwertzeit ist 30 Tage.

Mittlere Rapidität, Gradation ziemlich weich. Der Temperaturkoeffizient ist ziemlich niedrig. Bromkalium wirkt hauptsächlich als Klarhalter; als Verzögerer wird Natriumbikarbonat empfohlen. Läßt sich infolge der Leichtlöslichkeit der Base auch mit Soda konzentriert ansetzen, doch stellt der konz. Entwickler des Handels eine Lösung des Phenolats dar.

Der Reduktionswert soll so hoch wie der des Hydrochinons (4,9) sein, doch liegen Belege dafür nicht vor [9]).

Hersteller sind die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen.

Der *Preis* für das kg war 1914 M. 67,50. Der Name „Edinol" ist geschützt.

Literatur:

Eders Handbuch **3**, 509 u. (9).

9. Eikonogen, engl.: eiconogen; franz.: iconogène.

Natriumsalz der α_1-Amino-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure $C_{10}H_5.NH_2.OH.SO_3Na$.

Mol.-Gew. 261,2.

Kristallform: rhombische Tafeln, das Handelsprodukt ist ein feines, rosagelbliches Pulver.

Verliert bei 110° 2,5 Mol. Kristallwasser und zersetzt sich dann ohne zu schmelzen.

Löslichkeit: 7,8 g lösen sich in 100 ccm kaltem Wasser, in heißem ist es viel leichter löslich. 100 ccm einer 10%igen Natriumsulfitlösung lösen in der Kälte 4 g. Nahezu unlöslich in Alkohol und Äther. Die alkalischen Lösungen sind grünlichgelb.

Erzeugt kein Ekzem.

Gibt bei der Oxydation kein Chinon.

Die Haltbarkeit der Substanz ist mäßig, die der Entwicklerlösungen schlecht. Die Halbwertzeit beträgt für Eikonogen-Pott-

asche nur 1 Tag. Rapidität gering. Der Entwicklungsfaktor ist 9. Fixiernatron wirkt als Beschleuniger. Gradation sehr gut; die Lichter sind zart und die Schattendetails gut durchgearbeitet. Deshalb fand besonders früher Eikonogen sehr viel Anwendung bei Fachphotographen. Der Temperaturkoeffizient ist niedrig, der Expositionsfaktor klein. Die Abstimmbarkeit durch Bromkalium und durch die Verdünnung ist gut. Entwickelt auch mit Natriumsulfit allein, besser jedoch mit Soda oder Pottasche. 10 g Entwickler benötigen 10 g Soda.

Herstellerin: Agfa.

Preis (1914) M. 24,50 für das kg, in Blechpackung. Unter dem Namen Imogensulfit bringt die Agfa eine Mischung aus Natriumsulfit und Eikonogen in den Handel zum Preise von 12,50 M. Der Name „Eikonogen" ist geschützt. Der Entwickler hat heute lange nicht mehr die Bedeutung wie vor 20 Jahren.

10. Glycin. p-Oxyphenylaminoessigsäure (p-Oxyphenylglycin) $C_6H_4.OH.NH$ —CH_2COOH.

Mol.-Gew. 167,13.

Bildet glimmerähnliche Blättchen. Schmilzt unter Kohlensäureentwicklung und Zersetzung.

Liefert bei der Oxydation unter Kohlensäureentwicklung Chinon.

Löslichkeit: Die freie Säure ist in Wasser praktisch unlöslich und auch in Natriumsulfitlösung nur spurenweise löslich. Kaustische und kohlensaure Alkalien geben leicht lösliche Salze. Ist auch in Mineralsäuren durch Salzbildung löslich, nicht aber in Essigsäure.

Gibt kein Ekzem.

Die Haltbarkeit der Substanz und ihrer Lösungen ist sehr groß. Der Glycinentwickler ist der haltbarste Entwickler. Halbwertzeit 35 Tage. Findet deshalb als Standentwickler viel Anwendung und wird dazu in Breiform vorrätig gehalten. Eignet sich auch gut zur Entwicklung von Bromsilberkollodiumemulsion.

Die Rapidität ist sehr gering. Das Bild erscheint in 62 sec und ist in 420 sec ausentwickelt; der Entwicklungsfaktor ist 6,5. Die Gradation ist sehr weich und zart. Bromkalium ist von starkem Einfluß. Der Temperaturkoeffizient ist hoch. Arbeitet sehr klar. 10 g erfordern 10 g wasserfreie Soda zur besten Wirkung.

Hersteller: J. Hauff GmbH. in Feuerbach und Agfa.

Preis (1914) M. 67,50 für das kg.

Literatur:

Eders Handbuch 3, 499 u. vor allem [8]).

11. Hydraentwickler. Ist Phenylhydrazinbisulfit und soll große Überbelichtungen ausgleichen [10]).

12. Hydramin. Eine Verbindung von 1 Mol. Hydrochinon mit einem Mol. Paraphenylendiamin, die früher in Frankreich als Entwickler benutzt wurde [11]).

13. Hydrochinon, engl.: hydrokinone, meist kurz quinol; franz.: hydroquinone.

p-Dioxybenzol; $C_6H_4(OH)_2$. Mol.-Gew. 110,1. Sublimiert: monoklin. Aus Lösungsmitteln: Nadeln oder lange hexagonale Prismen.

Schmelzpunkt: 169°. D^0 1,326.

Oxydationsmittel geben Chinon.

Löslichkeit: 100 ccm Wasser lösen bei 15° 6 g, bei 45° schon 14. In kalter 10%iger Sulfitlösung lösen sich 4 g. Ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Ist viel weniger giftig, als Brenzkatechin und erzeugt kein Ekzem. In fester Form ist die Haltbarkeit gut. Hydrochinon-Pottasche-Entwickler hat eine Halbwertzeit von 8 Tagen.

Die Rapidität ist gering. Das Bild erscheint in 62 sec und ist in 310 sec ausentwickelt; Entwicklungsfaktor 5. Die Gradation ist hart, die Kurve zeigt Eders Handbuch B. III, Tafel IV. Das Dekkungsvermögen und die Ausgiebigkeit sind sehr hoch; der Reduktionsfaktor ist sehr hoch: 4,9. Die chemischen Vorgänge bei der Entwicklung hat Leubner aufgeklärt [12]); das Endprodukt der Oxydation ist Dioxychinon. Das Reduktionspotential in Kalilauge ist — 0,23 V. [13]).

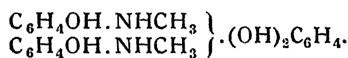
Frischer Hydrochinonentwickler arbeitet nicht gut klar. Fixiernatronzusatz wirkt stark verzögernd. Bromkalium ist ebenfalls ein Verzögerer. Der Temperaturkoeffizient ist sehr hoch, 2,8 [14]); kalter Entwickler entwickelt überhaupt nicht. 10 g H. benötigen 13,3 g wasserfreie Soda zur besten Wirksamkeit. Pottasche gibt stärkere Deckung und der Phenolatentwickler ist ein höchst energischer Entwickler.

Hydrochinon verbindet sich mit 0,5% SO_2 zu einer ziemlich stabilen, gelben, kristallisierten Verbindung, die als Permanenthydrochinon im Handel ist.

Bezugsquellen: Zahlreiche chemische Fabriken; auch kam früher viel H. aus Frankreich. Der Preis war niedrig, zwischen 4 und 5 M. (1914). Hydrochinon ist eine sehr wichtige Entwicklungssubstanz, die in größtem Maße Verwendung findet.

Methylglycin s. Oxyphenylmethylglycin.

14. Metochinon. Verbindung von 1 Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. Monomethylparaminophenol (der Base des Metols s. Nr. 15)



$\left.\begin{matrix} C_6H_4OH.NHCH_3 \\ C_6H_4OH.NHCH_3 \end{matrix}\right\} .(OH)_2C_6H_4.$

Mol.-Gew. 348. Bildet schuppenförmige, perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt einheitlich bei 135°.

Löslichkeit: Im Verhältnis 1:100 in kaltem Wasser löslich, leichter in heißem Wasser. Zu etwa 20% in kaltem Alkohol und zu 35% in Azeton löslich.

Oxydationsmittel geben Chinon.

Die Substanz ist gut haltbar und auch der fertige Entwickler hält sich gut.

Mit Natriumsulfit allein ist die Rapidität gering; mit Soda oder Pottasche erhält man einen Rapidentwickler von hohem Deckungsvermögen. Die Wirkung ist energischer, als wenn man nur die beiden Substanzen, das Metol als Sulfat und das Hydrochinon, gemischt hätte, da die Bildung von Alkalisulfat vermieden wird. Metochinon-Ammoniak-Entwickler wird zur ersten Entwicklung der Autochromplatten verwendet.

Hersteller: Lumière u. Jouglas in Lyon.

15. Metol. Das Sulfat des Monomethylparaminophenols $C_6H_4OH.NH—CH_3—\frac{H_2SO_4}{2}$.

Mol.-Gew. 344,34.

Nadeln oder Prismen, die freie Base in langen Nadeln.

Schmelzpunkt: Zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen; die freie Base schmilzt bei 87°.

Entsteht aus 2 Mol. Oxyphenylglycin beim Erhitzen über 200°, durch Abspaltung von Kohlensäure; oder durch Erhitzen von p-Chlorphenol mit Methylamin bei Gegenwart von Kupfersalzen unter Druck (DRP. 205415). Eine neuere Darstellungsweise ist auch nach DRP. 260234 durch Erhitzen von Hydrochinon mit Methylaminchlorhydrat mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln

Bei der Oxydation entsteht Chinon. Metol läßt sich durch Nitritlösung in eine wohlcharakterisierte Nitrosoverbindung umwandeln.

Löslichkeit: Die Alkylierung der Aminogruppe hat die Wasserlöslichkeit erhöht. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 5 g, bei 45° 9 g Metol. 100 ccm Natriumsulfitlösung lösen nur 2 g. Das Sulfat ist in Alkohol und in Äther nur schwer löslich; die Base leicht.

Physiologische Wirkungen: Metol ist es hauptsächlich, bei dessen Verwendung die gefürchteten Entwicklerekzeme entstehen; doch ist die Mehrzahl der Verbraucher unempfindlich dagegen. Wer empfindlich dafür ist, soll M. nicht weiter verwenden.

Die Lösungen des Metols — Halbwertzeit 8 Tage — und die Substanz sind gut haltbar.

Metol ist sehr rapid; das Bild erscheint in 5 sec und ist in 110 sec ausentwickelt; der Entwicklungsfaktor beträgt also 22. Die Gradation ist verhältnismäßig weich, bei großer Deckung. Die Schwärzungskurve unter dem Einfluß der Temperatur findet sich in Eders Handbuch III, Tafel IX. Der Temperaturkoeffizient ist klein. Der Einfluß von Bromkalium ist gering, es wirkt klarhaltend. Fixiernatron ist ein guter Verzögerer. Im Gegensatz zu Hydrochinon ist gebrauchter Entwickler kein Verzögerer. Der Expositionsfaktor ist sehr klein. Metol entwickelt auch schon mit Sulfit allein. Für den Sodaentwickler sind auf 10 g 20 g wasserfreie Soda zu nehmen.

Hersteller: Agfa und J. Hauff. Das Wort „Metol" ist geschützt. Seit Ablauf der Patente wird das Metol auch von anderer Seite in guter Beschaffenheit hergestellt und unter dem chemischen Namen, oder als Metolersatz oder unter Phantasienamen: Satrapol (Schering), Adilol (Dr. H. König); in England unter dem Namen Scalol verkauft.

Eine etwaige Verunreinigung mit Paraminophenol erkennt man durch dessen Unlöslichkeit in starker Salzsäure.

Metol bildet mit schwefliger Säure eine lockere Verbindung aus 6 Mol. der Base und 1 Mol. H_2SO_3[15]).

Neben Hydrochinon — und meist zusammen mit ihm — verwendet, bildet Metol den wichtigsten Entwickler. Solche Mischungen werden in vielen Verhältnissen, meist mit überschüssigem Hydrochinon hergestellt; sie bilden die Mehrzahl der käuflichen, konz. Entwickler. Metogen (Hauff) in fester Form, Brillantentwickler (Brune-Höfinghoff) in flüssiger Form, sind solche Präparate neben zahllosen anderen.

Preis des Originalmetols (1914) M. 67,50; die Ersatzprodukte kosteten z. T. etwa die Hälfte. Ihre Haltbarkeit ist oft geringer, als die des Originalfabrikates.

Literatur:

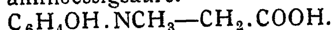
Eders Handbuch 3, 502.

16. Ortol. Verbindung aus 1 Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. Monomethylorthoaminophenol.

Steht im Entwicklercharakter zwischen Metol und Pyrogallol. Das Bild erscheint in 15 sec und ist in 120 sec ausentwickelt. Faktor 8. Bromkalium wirkt sehr stark verzögernd. Die Halbwertzeit des Ortolsodaentwicklers ist 11 Tage. Entwickelt auch in sulfitischer Lösung allein.

Hersteller: J. Hauff, Feuerbach. Der Name ist geschützt. Die Bedeutung des Ortolentwicklers ist nicht groß.

17. Oxyphenylmethylglycin, „Methylglycin". p-Oxyphenylmonomethylaminoessigsäure.



$C_6H_4OH.NCH_3—CH_2.COOH$.

Mol.-Gew. 181.

Entsteht durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Monomethylaminophenol.

Schmilzt unscharf bei 114° unter Kohlensäureentwicklung. In heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich, wenig in siedendem Benzol, Chloroform und unlöslich in Äther, Azeton, Petroläther.

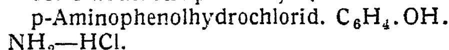
Liefert hochkonzentrierte, klare Lösungen, die rascher entwickeln, als die Lösungen des Glycins. Reagiert auf Bromkaliumzusatz deshalb auch weniger als Glycin, ist jedoch auch ziemlich temperaturempfindlich. Auch für Bromsilberkollodium gut verwendbar.

Herstellerin: Agfa, doch ist das Produkt noch nicht im Handel.

Literatur:

DRP. 279 756 u. Valenta, Phot. Korrespondenz **1915**, 90.

18. Paraminophenol, Rodinal.



p-Aminophenolhydrochlorid. $C_6H_4.OH.NH_2—HCl$.

Mol.-Gew. 145,6.

Prismen oder Nadeln; die freie Base kristallisiert in Blattchen. Das Handelsprodukt des Hydrochlorids ist manchmal sehr fein kristallisiert. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Oxydationsmittel erzeugen Chinon.

Löslichkeit: Löst sich zu 36 T. in 100 T. Wasser von 15°. In einer 10%igen Natriumsulfitlösung nur zu 0,75% löslich, da die Base sehr schwer in Wasser löslich ist. Base in Alkohol leicht löslich, schwerer in Äther, wie auch das Salz, das auch in Alkohol schwierig löslich ist.

Gibt nur selten Ekzeme, anscheinend nur in der Form des Phenolatentwicklers.

Das Hydrochlorid läßt sich mit Natronlauge, mit Phenolphtalein als Indikator, titrieren; die Base ist amphoter.

An sich ist P. gut haltbar, aber es finden sich unreine Produkte im Handel, die hygroskopisch sind und schlechte Haltbarkeit zeigen und auch schlecht haltbare Entwickler geben. Der Phenolatentwickler, das „Rodinal" hat in der Verdünnung 1:20 die Halbwertzeit 3 Tage. Paraminophenol kommt fast nur als Phenolatentwickler zur Verwendung, da die Deckkraft mit Alkalikarbonaten für Platten zu gering ist. Je nach der Verdünnung des Rodinals ist die Rapidität groß und die Gradation kräftig, oder gering bei weicher Gradation. Bei der Verdünnung des Rodinals 1:30 erscheint das Bild in 25 sec und ist in 180 sec ausentwickelt, der Faktor ist 7,4. Der relative Reduktionswert ist sehr niedrig, nur 1,7. Paraminophenol wird von vielen chemischen Fabriken hergestellt und auch der Rodinalentwickler kommt heute unter den verschiedensten Phantasienamen in den Handel. Das Wort „Rodinal" ist der Agfa geschützt.

19. Paranol scheint eine lockere Verbindung der Paraminophenolbase mit schwefliger Säure zu sein 10 $(C_6H_4.OH.NH_2).H_2SO_3$; sie wird von Lumière u. Jougla in Lyon in den Handel gebracht.

Der *Preis* des Paraminophenols für photographische Zwecke betrug 1914: M. 19 (Merck).

20. Paramin. o-Phenylendiamin in einer Lösung von saurem Natriumsulfit gelöst. Wird von England aus als Entwickler für sehr große Überbelichtungen empfohlen[16]).

21. Paraphenylendiamin. Chlorhydrat des 1,4 Phenylendiamins. $C_6H_4(NH_2—HCl)_2$.

Mol.-Gew. 107,8.

Trikline Tafeln.

Zersetzt sich beim Erhitzen, die freie Base schmilzt bei 140°.

Oxydationsmittel geben Chinon.

Löslichkeit in Wasser ist groß, in Alkohol gering, in Äther sehr gering. Die freie Base löst sich auch in Alkohol und Äther.

Paraphenylendiamin entwickelt nur in ätzalkalischer Lösung mit genügender Kraft und hat deshalb in Deutschland keine Verwendung gefunden, wohl aber in Amerika unter dem Namen „Metacarbol".

22. Pyramidol. Es soll das schwefelsaure Salz des p-p-Dioxydiphenylamins sein $(C_6H_4.OH\text{-}NH\text{-}C_6H_4.OH)_2\text{-}H_2SO_4$. Es entsteht durch Kondensation von Hydrochinon mit Paraminophenol.

Schmelzpunkt: 155°.

Soll etwa die Eigenschaften des Metol-Hydrochinonentwicklers haben und sich mit Bromkalium gut abstimmen lassen[17]).

Herstellerin: Chemische Fabrik Brugg A.G. Näheres über diesen Entwickler ist vorläufig nicht bekannt.

23. Pyrogallol, Pyrogallussäure, auch kurz Pyro; engl.: pyrogallole, pyrogallic acid, auch pyro; franz.: pyrogallole, acide pyrogallique.

Trioxybenzol. $C_6H_3(OH)_3$ 1, 2, 3.

Mol.-Gew. 126,06. D^0 1,453.

Sublimiert, farblose, glänzende Nadeln.

Aus organischen Lösungsmitteln krist. dicke, kurze Prismen.

Schmelzpunkt: 115°.

Siedepunkt: 210°.

Oxydationsmittel liefern kein Chinon.

Löslichkeit: In Wasser, Alkohol und Äther

leicht löslich. Auch eine 10%ige Natriumsulfitlösung löst 59 g in 100 ccm.

Pyrogallol ist ein starkes Gift, das aber keine Ekzeme erzeugt. Läßt sich von der Gallussäure durch die Ätherlöslichkeit unterscheiden. Gallussäure ist unlöslich in Äther.

Die Lösungen sind schlecht haltbar, auch die Entwicklerlösungen. Für Pyro-Soda ist die Halbwertzeit nur 20 Stunden. Dagegen ist die feste Substanz gut haltbar.

Pyroentwickler läßt das Bild in 16 sec erscheinen, in 112 sec ist es ausentwickelt. Faktor 7. Der Entwickler arbeitet schnell und kräftig. Die Gradationskurve mit dem Einfluß der Entwicklertemperatur darauf s. Eders Handbuch III, Tafel VIII. Bromkalium ist von starker Wirksamkeit. Die Bildfarbe ist braunschwarz; neben dem Silberbild entsteht ein Farbstoffbild, aus den Oxydationsprodukten des Pyrogallols bestehend. An den belichteten und reduzierten Bildstellen wird die Gelatine der Bildschicht gleichzeitig auch stark gegerbt. 50 g wasserfreie Soda kommen auf 10 g Pyrogallol.

Das Reduktionspotential der ätzalkalischen Lösung ist — 0,08 V.

Bezugsquellen: Pyrogallussäure wird von vielen chemischen Fabriken hergestellt. Agfa, Hauff, Merck liefern sie besonders für phot. Zwecke. Die beiden letztgenannten Firmen auch in nichtsublimierter, kleinkristallisierter Ware unter dem Namen „Pyral", der geschützt ist.

Preis (1914): 11 M. für das kg.

Die Verwendung ist heute viel kleiner als früher; in England, wo sie vor 20 Jahren dominierte, ist sie zugunsten des Metols auch zurückgegangen.

Literatur:

Eders Handbuch **3,** 478ff.

24. Reduzin. Unter diesem Namen wird das Chlorhydrat des 2. 4. 6. Triaminophenols $C_6H_4OH(NH_2HCl)$ in Frankreich ab und zu als Entwickler gebraucht und von Lumière u. Jougla in Lyon in den Handel gebracht.

25. Rodinal s. Nr. 18.

26. Sulfinol. p-Amino-p-oxydiphenylamin-o-sulfosäure. $C_6H_4.OH\text{-}NH\text{-}C_6H_4.NH_2.SO_3H$. Ein grünlichgraues Pulver, das fast unlöslich in Wasser und in Alkohol ist. Doch ist die Substanz leicht löslich in Alkali und Alkalisulfit. Eine solche Lösung stellt einen langsam und klar arbeitenden Entwickler dar, dessen Temperaturkoeffizient sehr hoch ist (3,2) und der für Bromkalium sehr empfindlich ist. Auf Papieren erhält man ein grünlichsepiabraunes Bild, auf Platten ein braunschwarzes; das Silberbild ist unterlagert von einem hellorangeroten Farbbild.

Herstellerin: Soc. Anon. des Mat. Col. et. Prod. Chim. in St. Denis. Es ist nicht zu erwarten, daß diese Substanz einer ausgedehnten Anwendung fähig wäre.

27. Synthol. Hydrochlorid des Diamino-Orcinols. $C_6H_1.CH_3.(OH)_2.(NH_2\text{-}HCl)_2$. Wird aus dem natürlich in Flechten vorkommenden Orcin in England hergestellt. In Wasser leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Näheres über seine photographischen Eigenschaften ist nicht bekannt[19]).

Volkswirtschaftliches: Mit Ausnahme des Hydrochinons und kleiner Mengen von Metochinon u. ä. erzeugt Deutschland seinen Bedarf an Entwicklersubstanzen selbst und führte vor dem Kriege in alle Länder aus. Metol, Amidol, Rodinal wurden überall gebraucht. Über die Ausfuhrmengen und Werte sind Angaben nicht gemacht.

Literatur:

1. Phot. Korrespondenz **1899,** 675ff.
2. Dies., **1900,** 185ff.
3. Eders Jahrb. **1910,** 44.
4. Dass., **1902,** 549.
5. Dass., **1900,** 591.
6. Chem. Ztg. **16,** Nr. 4 (1892).
7. British Journal **1917,** 587.
8. A. v. Hübl, Die Entwickl. d. photogr. Bromsilbertrockenplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition, IV. Aufl., Halle 1918.
9. Phot. Korrespondenz **1902,** 324—326.
10. Eders Jahrb. **1913,** 402.
11. Dass., **1900,** 22—25.
12. A. Leubner, Beitrag z. Chem. d. phot. Entwicklungsvorgänge, Diss. Weida i. Th., 1911.
13. Eders Jahrb. **1895,** 20.
14. Dass., **1913,** 110.
15. Dass., **1909,** 389.
16. Dass., **1913,** 401.
17. Phot. Korrespondenz **1908,** 273.
18. Eders Jahrb. **1898,** 109.
19. Phot. Mitteil. **1902,** 296.
20. Phot. Korresp. **1917,** 232—240.

D. **Rohpapier** (Photorohpapier), engl.: raw paper; franz.: papier brut, ist die Papierunterlage der photographischen, lichtempfindlichen Papiere vor dem Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht und einer etwaigen Zwischenschicht (Barytpapier). Die Zusammensetzung des Rohpapiers ist im wesentlichen die eines guten Feinpapiers; die Schwankungen in der Zusammensetzung sind je nach dem Verwendungszweck nicht unerheblich.

Man unterscheidet drei Hauptsorten: 1. Für Auskopierverfahren; 2. für Entwicklungsverfahren und 3. für Lichtpausverfahren. Untergeordnete Bedeutung

haben die Rohpapiere für das Pigmentverfahren und für das Platin(eisen)verfahren.

1. Auskopierrohpapiere bestehen fast nur aus Hadern (Baumwolle und Leinen)[1]); sie sind harzgeleimt und enthalten wenig Füllstoffe, meist aber Stärke, um sie dicht zu machen. Sie werden in bestimmten, fast ohne Ausnahme eingeführten Quadratmetergewichten angefertigt. Die leichteste Sorte wiegt 95 g/qm, die normale Sorte 110 g. Für größere Bildformate wird eine Sorte mit 135 g und für Postkarten mit 230 g genommen; bei den beiden letzten Gewichten spricht man nicht mehr von Papier, sondern von Karton. Die Färbung des Rohpapiers ist weiß; in geringerem Maße findet eine gelbliche Tönung unter dem Namen „chamois" Verwendung. Die Oberfläche ist meist völlig glatt und nur für Spezialzwecke rauh, nach Art rauher Zeichenpapiere. Die dickeren Sorten enthalten neben Hadern bis zu 50% Sulfitzellulose. Es bestehen in der Zusammensetzung und Ausrüstung auch noch Unterschiede je nach der Verwendung für Celloidinemulsionspapiere, für Gelatineemulsionspapiere (Aristopapiere), oder fur sog. Mattalbuminpapiere. Das zu Mattalbuminpapieren verwendete Japanpapier ist ein Maschinenpapier und heißt „Insatsu". Verlangt wird völlige Freiheit von kleinen Metallteilchen, wie sie sonst in allen Papieren vorkommen.

2. Entwicklungsrohpapiere unterscheiden sich von den vorgenannten dadurch, daß sie aus weniger feinen und reinen Rohstoffen bestehen. An ihre chemische Reinheit werden betrachtlich geringere Anforderungen gestellt. Für die chemisch empfindlicheren Verfahren (Gaslichtpapiere), kommen neben Sulfitzellstoff bis zu 80% Hadern zur Verwendung. Für die chemisch nicht so anspruchsvollen Bromsilberverfahren steigt der Zellstoffgehalt auf wenigstens 75%; ja man findet brauchbare Rohpapiere, welche nur aus Zellstoff bestehen. Meist finden Mischungen aus Nadelholzzellstoff, Aspenholzzellstoff und aus gebleichtem Strohstoff Anwendung. Das Füllmaterial ist Gips (Annaline) und Kaolin (China clay). Der Aschengehalt überschreitet oft 12%. Die Leimung ist Harzleimung unter reichlicher Zugabe von Kartoffelstärke und meist vereint mit einer Oberflächenleimung aus tierischem Leim. Die normale Färbung ist ein bläuliches Weiß; doch wird auch Chamoistönung sehr viel verwendet und unter dem Namen Skalakarton kommen fast alle Töne der Farbenskala für Sonderzwecke zur Anfertigung. Neben ganz glatten Sorten gibt es rauhe und sogar gekörnte mit regelmäßig (Pyramidenkorn) oder unregelmäßig verteiltem und geformtem Korn, welche für große Formate (Vergrößerungen) verwendet werden. Das qm-Gewicht für dünne Papiere ist 110 g; für größere Formate der Bilder wird Rohpapier von 135 g angefertigt, manchmal auch von 160 g, das dann Karton genannt wird. Das gewöhnliche Gewicht für Karton ist 230 g/qm; in seltenen Fällen geht man bis 275 g.

3. Lichtpausrohpapiere erfordern höhere Festigkeit, da Lichtpauspapiere zu Maschinenzeichnungen und Bauplänen verwendet werden; insbesondere muß die Knitterfestigkeit oder der Falzwert höher sein, als für die vorgenannten Photorohstoffe. Wichtig ist ein geringes Maß von Dehnung beim Feuchten und von Schrumpfung beim Trocknen; doch gibt es keine Rohpapiere ohne Größenänderungen im Handel. Da Halbtonbilder nicht darauf angefertigt werden, ist die völlige Freiheit von feinen Metallteilchen nicht so wichtig wie bei den vorgenannten Rohpapieren, doch sind auch hier bestimmte Anforderungen an die chemischen Eigenschaften notwendig; Ferrizyansalze z. B. dürfen nur sehr langsam zu Ferrosalzen reduziert werden, da davon die Haltbarkeit der Lichtpauspapiere abhängt. Deshalb ist die Leimung auch reine Harzleimung. Die Stoffzusammensetzung ist Nadelholzzellstoff und Baumwolle; bei billigeren Sorten tritt an die Stelle der Baumwolle Strohstoff. Der Aschengehalt kann durch die Füllstoffe bis auf 10% steigen. Stärkezusatz ist nicht üblich, da im Gegensatz zu den übrigen Photorohstoffen ein gewisses Maß von Aufsaugefähigkeit für Flüssigkeiten verlangt wird. Die Färbung ist weiß oder gelblich-weiß. Das Gewicht im allgemeinen 105—110 g/qm.

4. Platin(eisen)rohpapiere sind sehr feine Hadernpapiere (Leinen), die sonstigen Eigenschaften entsprechen mehr denen der Lichtpausrohpapiere, als denen der Silberpapiere, da die chemischen Prozesse der Bilderzeugung auf der Lichtempfindlichkeit von Eisensalzen beruhen, wie dies auch bei den Lichtpauspapieren der Fall ist. Sie enthalten Stärke im Stoff oder als Oberflächennachleimung.

5. Pigmentdruckrohpapiere. Anforderungen an die chemische Reinheit werden bei den Pigmentrohpapieren nicht gestellt, da sie nur eine zeitweilige und nicht die endgültige Bildunterlage abgeben. Es sind dagegen wichtige mechanische Eigenschaften zu erfüllen, welche eine sehr gleichmäßige innere und Oberflächentextur des Papiers voraussetzen. Die sehr wasserreiche und langsam erstarrende Pigmentgelatinemasse, welche

auf das Papier aufgetragen werden soll, darf bis zu ihrer völligen Erstarrung keine ungleichmäßige örtliche Dehnung des Papiers hervorrufen, welche zu ungleichmäßigem Auftrag der Masse Veranlassung gibt. Sulfitzellulose mit Hadern, etwa zu gleichen Teilen und schwache Harzleimung gibt ein gutes Pigmentrohpapier. Die Färbung ist weiß; das Gewicht ist 110 bis 120 g/qm.

Mechanisch-technische Eigenschaften der Rohpapiere.

Rohpapier für	Reißlange längs m	Dehnung längs %	Reißlange quer m	Dehnung quer %
Auskopierpapiere dünn (110 g)	3300	1,4	2700	3,8
Auskopierpapiere kartonstark (230 g) . .	3600	1,3	2600	4,7
Gaslichtpapiere dünn (110 g)	4000	1,4	2900	4,1
Gaslichtpapiere kartonstark (230 g) . . .	4300	1,9	2300	5,7
Bromsilberpapiere dünn (135 g) rauh . .	4200	2,1	2450	4,9
Bromsilberpapiere kartonstark (230 g) . .	3900	1,9	2630	6,5
Platinpapiere kartonstark (210 g)	2800	1½	2220	5
Pigmentpapiere dünn (120 g)	3550	1,25	2760	5
Lichtpauspapiere negativ, dünn (110 g) .	5000	2	2300	5
Lichtpauspaiere positiv, dünn (110 g) . .	3750	1½	2430	9

Die Falzwerte der Photorohpapiere sind nicht hoch. Gute Gaslichtrohpapiere von 110 g vertragen selten mehr als 10 Doppelfalzungen im Schopperschen Falzer, bei Lichtpauspapieren sind sie auch nur wenig höher.

Der Auftrag einer Barytschicht und der Emulsionsschicht erhöht die Reißlänge, macht aber die Papiere sehr viel spröder[2]). In den photographischen Bädern nimmt vorübergehend die Festigkeit oft stark ab, unter Umständen bis auf die Hälfte und weniger, was für die maschinelle Verarbeitung von Bedeutung ist.

Materialprüfung: Die Prüfung der physikalischen Eigenschaften, ebenso wie die der Stoffzusammensetzung und der allgemeinchemischen Eigenschaften geschieht nach den Methoden wie sie für Papierprüfungen allgemein üblich und ausführlich in Herzberg, Papierprüfung, IV. Aufl., Berlin, beschrieben sind. Angeschlossen werden photographische Prüfungsmethoden, die dem besonderen Verwendungszweck angepaßt sind. So untersucht man Lichtpausrohstoffe mit der sog. Valentaprobe[3]). Rohpapiere für das Auskopierverfahren werden mit einer lichtempfindlichen Emulsion überzogen, die sich in ihren photographischen und chemischen Eigenschaften den bei der Verwendung im Großen verwandten Emulsionen tunlichst anpaßt. Dasselbe gilt für die Rohpapiere für die verschiedenen Entwicklungsemulsionen. In den meisten Fällen beschränkt man sich sogar auf diese rein praktischen Prüfungen. Sog. versteckte Fehler sind sehr häufig; oft zeigt es sich erst nach mehrmonatlichem Lagern des zu lichtempfindlichem Papier verarbeiteten Rohpapiers, daß eine chemische Einwirkung der Papierunterlage auf die Emulsion stattfindet. Bestimmte und auch nur einigermaßen allgemein gültige oder allgemein brauchbare Prüfungsmethoden sind nicht bekannt, da die Anforderungen, welche die Weiterverarbeitung besonders in chemischer Hinsicht an die Rohpapiere stellt, ganz außerordentlich verschieden je nach dem Arbeitsprozeß sind.

Technologisches: Die Haltbarkeit der Photorohpapiere ist nur begrenzt. Sie zeigen bald Lagervergilbung und zwar gerade die feinsten Sorten. Auch ändern sie oft ihre chemischen Eigenschaften ungünstig dadurch, daß durch die Einwirkung der Feuchtigkeit und von Gasen die noch vorhandenen geringen Mengen von Verunreinigungen z. B. von schwerlöslichen Metallsalzen in einen Zustand übergeführt werden, in dem sie auf die lichtempfindlichen Präparationen störend einwirken. Auf gutem, trockenem Lager, das nicht zu warm ist, da sonst ungleichmäßige Austrocknung mit recht schädlichen Folgen eintritt, kann man aber immerhin mit 1—2jähriger Haltbarkeit rechnen. Man bewahrt die Rollen auf Holzunterlagen stehend auf und hält sie dauernd in gut staubdichter Verpackung, am besten in der Originalpackung.

Rohpapiere werden in Breiten bis zu höchstens 160 cm angefertigt. Gängige Breiten sind 68, 102, 110 und 136 (2mal 68) cm. Am häufigsten wird eine Breite von 68 cm verlangt. Bei Lichtpausrohstoffen

ist neben einer Breite von 102 cm auch eine von 75 cm üblich. Rollenlängen von 300—1000 m je nach der Breite und dem qm-Gewicht sind gebräuchlich; man überschreitet Rollengewichte von 50 kg nicht gern, da das Papier sonst beim Transport zu sehr leidet.

Die *Bezugsquellen* sind nicht zahlreich. Vor dem Jahre 1914 belieferten 5 Fabriken, darunter 3 deutsche die ganze Erde. Felix Schöller jr. in Burg Gretesch bei Osnabrück, Hugo Albert Schöller in Düren Rhld. und Steinbach & Co. in Malmedy Rhld. waren diese deutschen Firmen. Sie stellen alle Sorten photographischer Rohpapiere her. Die älteste Rohpapierfirma Blanchet frères et Kléber in Rives (Isère) liefert vorzügliche Rohpapiere für die verschiedenen Auskopierverfahren und für das Platinverfahren. Die fünfte Herstellerin soll in Amerika, in Westfield, Mass.[4]) sein, doch sind ihre Erzeugnisse in Europa nicht bekannt geworden. Blanchet frères et Kléber und Steinbach & Co. in Malmedy betrauten bis 1914 die General Paper Company in Brüssel mit dem Verkauf ihrer ganzen Erzeugung von Photorohpapier. Über den Umfang der Gesamtproduktion sind zuverlässige Angaben nicht bekannt; 10000000 kg dürfte die maximale Jahresproduktion sein. Im Jahr 1908 betrug die deutsche Ausfuhr dem Werte nach 4134000 M.; doch ist davon die Ausfuhr von barytiertem Rohpapier nicht getrennt. Nach diesem Ausfuhrwert kann man die Ausfuhrmenge auf 2000000 kg schätzen. Der Wert der Einfuhr von photographischem Rohpapier betrug im gleichen Jahre 587000 M. Photographisches Rohpapier wird nach kg berechnet und nicht nach m.

Der *Preis* für 1 kg ist für billigen Bromsilberrohkarton 1 M., während der feinste Platinrohstoff 5 M. kostet (1914). Lichtpausrohpapiere werden zu billigeren Preisen auch noch von anderen als den 3 genannten Feinpapierfabriken angefertigt, z. B. von J. W. Zanders, Bergisch-Gladbach; Sonntag in Emmendingen u. a. m.

Literatur:

Über die Fabrikationsart der photographischen Rohpapiere ist sehr wenig bekannt. Die Veröffentlichungen darüber beschränken sich auf oft recht unzuverlässige Allgemeinheiten und andererseits auf Untersuchungsergebnisse, welche keineswegs immer verallgemeinert werden dürfen.

1. Eders Jahrb. f. Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr **1905**, 431—434.
2. Wochenbl. f. Papierfabrikation **1915**, 902 bis 903.
3. Phot. Korrespondenz **1915**, 57.
4. Die Photographische Industrie **1914**, 662 bis 664.

E. **Barytpapier,** engl.: Baryta paper; franz.: papier baryté. Barytpapier ist ein Halbfabrikat der Herstellung photographischer Papiere. Der größte Teil der sog. Emulsionspapiere wird nicht auf reiner Papierunterlage hergestellt, sondern diese wird zuerst mit der „Barytschicht" überzogen. Diese Schicht besteht im wesentlichen aus gefälltem Bariumsulfat (sog. Blanc fix) und einem Bindemittel. Als letzteres dient meist ein guter Hautleim (Kalbledérleim) für besonders feine Barytpapiere auch Gelatine. Das Verhältnis des Leims zum Barytweiß schwankt innerhalb nicht sehr weiter Grenzen und beträgt im Mittel etwa 7%. Die Barytleimmasse wird vor dem Auftragen auf die Papierbahn mittels Chromalaun oder Formalin gehärtet und meist erfolgt ein Zusatz von Glyzerin zum Geschmeidighalten der Barytschicht und Zusätze von Konservierungsmitteln, besonders von Karbolsäure. Das Zugeben von abgerahmter Milch verhindert das Schäumen der Masse beim Auftragen. Die Barytpapiere sind meist nicht rein weiß, sondern leicht farbig getönt — rosa, lila oder bläulich; auch chamois ist eine gebräuchliche Färbung. Als Farbstoffe dienen Mineralfarben (Smalte, Ocker) für Auskopierpapiere auch Berlinerblau. Für Barytpapiere des Entwicklungsverfahrens (s. Entwicklungspapiere) kommen nur alkaliechte Farben meist in der Form von Farblacken in Anwendung. Für Rosa und Lila Krapplack, Eglantin, Algolrosa neben Indanthrenblau, Alizarinsaphyrol und Diaminreinblau.

Das Gewicht der Barytschicht ist verhältnismäßig hoch. Es ist notwendig, das Papier wenigstens zweimal, häufig aber auch dreimal oder gar viermal zu streichen. Jeder Strich bringt 12—15 g trocken gedachte Masse auf den qm auf, so daß man zu Gesamtwerten von 40—50 g kommt. Im allgemeinen werden vom Lieferanten Angaben über das Gewicht der Streichmasse und die Zahl der Striche nicht gemacht, doch wird auf Verlangen das Rohstoffgewicht angegeben.

Die Herstellung der Barytpapiere ist im Prinzip einfach. Die Farbmischmaschinen, die Auftragmaschinen und die Trockenvorrichtungen gleichen denen der Buntpapierfabrikation. Die Arbeitsweise muß jedoch sehr sorgfältig sein, da chemische Verunreinigungen auch schon in Spuren schwere Fehler der photographischen Papiere erzeugen können. Die Einzelheiten der Arbeitsweise werden von den Herstellern als Geheimnisse streng gehütet;

sie erfordern jahrelange Erfahrung zur Gewinnung eines gleichmäßigen Fabrikates.

Der Zweck der Barytschicht soll ein zweifacher sein. Sie soll 1. die Struktur und die Färbung der nackten Papieroberfläche verdecken, ihr einen porzellanartigen Charakter verleihen. Durch Kalandrieren der Barytschicht wird dieser Zweck oft sehr vollkommen erreicht. Für glänzende Emulsionspapiere bestimmte Barytpapiere sind tatsächlich spiegelglatt. Sie soll 2. aber auch ein Schutzmittel gegen chemische Verunreinigungen des Rohpapiers und die Einwirkung dieser auf die Emulsionschicht sein. Dieser Zweck wird sehr mangelhaft erfüllt und verkehrt sich häufig in das Gegenteil, indem durch den Barytstrich neue chemische Fehler eingeführt werden. Häufig enthält der Barytstrich deshalb auch chemische Zusätze z. B. von organischen Säuren, oder von oxydierenden Salzen usw. als Gegenmittel.

Die *Prüfung* der Barytpapiere erstreckt sich: 1. Auf die mechanischen und äußerlichen Eigenschaften der Rohpapierunterlage. Die Reißfestigkeit nimmt durch den Barytauftrag etwas zu, die Reißlänge dagegen ziemlich stark ab, da die Gewichtszunahme durch den Auftrag größer ist, als die Festigkeitszunahme. Die Dehnung nimmt ab; manchmal reißt die Barytschicht beim Dehnungsversuch in Querrissen ein. Die Falzwerte nehmen oft stark ab, da der Auftrag das Papier hart und spröde machen kann. 2. Auf den Charakter und den Glanz der Barytoberfläche, wobei man das Oberflächenmikroskop und sehr schiefes Licht zu Hilfe nimmt. Ein dabei häufig beobachteter Fehler sind feine, von geplatzten Luftblasen in der Streichmasse herrührende Löcher, die wieder Löcher in der Emulsionsschicht erzeugen. 3. Auf die Färbung und deren chemische Echtheit und Lichtechtheit, im Vergleich mit Färbungstypen. 4. Auf die Gleichförmigkeit des Strichs in der Aufsicht und in der Durchsicht. Man sieht oft deutlich die Arbeitsweise der Streichbürsten der Auftragmaschine. 5. Auf die Leimfestigkeit des Strichs, mittels Tintenschrift. 6. Auf den Gehalt von Spuren Eisen oder Kupfer. 7. Auf die praktisch-photographischen Eigenschaften durch Auftrag einer lichtempfindlichen, dem Verwendungszweck angepaßten Emulsion. Diese muß in den Bädern fest haften, sie darf in ihrer Empfindlichkeit nicht anormal beeinflußt werden und sie darf keine lokale chemische Einwirkung von seiten der Unterlage erfahren.

Die *Haltbarkeit* der Barytpapiere ist naturgemäß eher kleiner als größer, als die der Rohpapiere. Sie erfordern dieselbe sorgfältige Lagerung und sind besonders gegen Feuchtigkeitseinflüsse sehr empfindlich. Trotz der konservierenden Zusätze neigen sie zur Schimmelbildung und auch chemische Zersetzung innerhalb der Barytschicht findet statt. Doch vertragen sie auch kein zu trockenes Lager; sie werden auf einem solchen zu spröde und stoßen die Emulsion beim Auftrag ab.

Barytpapiere werden in Breiten bis zu 136 cm geliefert; die üblichste Breite ist 67 cm. Die Breiten ergeben sich aus den Rohpapierbreiten unter Berücksichtigung einer geringen (½ %) Schwindung und eines Randabfalles durch die notwendige Beschneidung der Papierkanten. Die Rollenlängen überschreiten 1000 m selten, da sonst das Rollengewicht zu groß wird; die häufigste Rollenlänge ist 500 m oder etwas darüber. Genaue Längen werden nicht eingehalten, da man möglichst wenig Klebstellen in den Rollen wünscht, doch sind deren 2 oder 3 handelsüblich.

Der Verkauf findet — im Gegensatz zu den Rohpapieren — nicht nach dem Gewicht, sondern nach der wahren Länge der Rollen statt. Neuerdings tragen dafür die barytierten Papiere eine durchlaufende bezifferte Meterskala aufgedruckt auf einer Kante der Rückseite. Man unterscheidet: Barytpapiere und Kartons für Zelloidin-, für Chlorsilbergelatineauskopierpapiere, für Chlorbromsilber- oder Gaslichtpapiere und für Bromsilberpapiere.

Der *Preis* fällt in der angegebenen Reihenfolge. 1000 m in der Breite von 67 cm kosteten 1914 im Mittel 225 M.

Lieferanten sind neben den bei den Rohpapieren genannten Papierfirmen besonders die Firmen I. B. Weber, Offenbach a. M.; E. Bühler, Schriesheim bei Heidelberg und Flesche u. Sabin, Berlin. Einzelne Firmen barytieren ihren Bedarf für photographische Papiere selbst.

Man kann annehmen, daß wenigstens ¾ der photographischen Rohpapiere barytiert werden, so daß sich eine Produktion von etwa 20 Mill. qm daraus ergibt. Statistische Angaben bestehen darüber nicht und die Ausfuhr nennt sie mit den Rohpapieren zusammen. Deutschland lieferte vor 1915 noch große Mengen nach Amerika, England, Belgien, Italien usw.

F. Photographische Papiere, engl.: photographic papers; franz.: papiers photographiques.

Man kann die photographischen Papiere in zwei, ziemlich scharf getrennte Hauptgruppen einteilen, in

I. Auskopierpapiere und
II. Entwicklungspapiere.

Auskopierpapiere sind lichtempfindliche Papiere, die unter einem Negativ so lange kräftigem Lichte ausgesetzt werden, bis das positive Bild in seiner vollen Kraft erschienen ist, oder aber, wie bei manchen Platinpapieren, nur einer geringen Nachbehandlung zur Erreichung der vollen Kraft bedürfen.

Entwicklungspapiere sind dagegen solche, die nach der Belichtung mit verhältnismäßig geringen Lichtmengen hinter einem Negativ äußerlich noch keine Wirkung dieser Belichtung erkennen lassen, noch gar kein Bild zeigen und dieses erst unter der Einwirkung eines kräftigen chemischen Mittels — des Entwicklers — erscheinen lassen.

Die Auskopierpapiere teilt man wieder ein in:

1. Silberauskopierpapiere mit den zwei weiteren Untergruppen der Albumin- (und Salz-) Papiere und der Emulsionsauskopierpapiere.
2. Platinpapiere.
3. Lichtpauspapiere.
4. Pigment- oder allgemeiner gesagt Chromatpapiere. Bei den Entwicklungspapieren ist technologisch die Trennung lange nicht so scharf. Man teilt sie ein in:

1. Gaslichtpapiere.
2. Bromsilberpapiere.
3. Negativpapiere.

I. Die Auskopierpapiere, engl.: printing out papers; franz.: papiers au noircissement direct.

1. Albuminpapiere. Das früher gebräuchliche, jetzt praktisch aus dem Handel verschwundene Albuminpapier war kein lichtempfindliches Papier, sondern ein mit einer gefärbten Eiweißschicht überzogenes, feines Rives- oder Steinbachpapier, das vom Photographen erst durch Schwimmenlassen auf einer Silbersalzlösung lichtempfindlich gemacht wurde. Was heute unter dem Namen Albuminpapier gehandelt wird, enthält nicht einmal immer notwendigerweise Eiweiß als Substrat, sondern es ähnelt in seinem photographischen Charakter dem alten Albuminpapier und ist wie dieses dadurch lichtempfindlich, daß es in einem Substrat Chlorsilber neben einer organischen Silberverbindung und vor allem ein lösliches Silbersalz, meist Silbernitrat im Überschuß enthält. Durch passende Zusätze, besonders von organischen Säuren, z. B. Wein- oder Zitronensäure, vor allem aber durch eine passende Packung unter Zwischenlegen von Strohpapier ist es haltbar gemacht. Die Schichtoberfläche zeigt im allgemeinen ein zartes, samtartiges Matt, „Mattalbuminpapier". Als Unterlage dient ein dünnes (95 g) sehr reines Rohpapier, seltener schwerere Sorten, doch für die Zwecke lichtempfindlicher Postkarten auch solches von Kartonstärke (230 g). Auch Japanpapier wird als Bildträger gebraucht, außerdem sowohl echtes, handgeschöpftes, als auch nachgeahmtes Büttenpapier und oft ist die Papieroberfläche mit Leinenprägung oder sonst einer regelmäßigen oder auch unregelmäßigen Struktur oder Narbung versehen.

Nahe verwandt mit den Mattalbuminpapieren sind die sog. schichtlosen Auskopierpapiere, bei denen das Substrat im Verein mit der Papieroberfläche völlig matt und glanzlos erscheint; sie sind aus den alten Salzpapieren hervorgegangen. Diese Papiere erfahren alle nach dem Kopieren eine Nachbehandlung mit einem Tonbad und einem Fixierbad, um die Bilder gefällig und haltbar zu machen.

Die Haltbarkeit der lichtempfindlichen Albuminpapiere ist beschränkt. Sie müssen in der Originalpackung aufbewahrt werden, da sie sonst in wenigen Tagen verderben und auch so weisen sie Fachleute zurück, wenn sie älter als einige Wochen sind, da ihre Tonfähigkeit abnimmt; an sich bleiben sie mehrere Monate verwendungsfähig.

Die *Form*, in welcher sie in den Handel kommen, ist das Buch zu 24 Bogen im Format von 44:59, von 50:61 und für Kartons auch 49:64 cm und Pakete mit kleineren Formaten.

Der *Preis* schwankte zwischen 20 und 36 M. für das Buch (1914).

Bezugsquellen: Mattalbuminpapier: Trapp und Münch in Friedberg/Hessen, Alboidin: Neue Photogr. Gesellschaft in Steglitz-Berlin, Albumat: Vereinigte Fabriken in Dresden, Albumon: Brune und Höfinghoff in Barmen.

Diese Papiere haben für sog. künstlerische Photographie eine erhebliche Bedeutung gewonnen und werden von Fachphotographen und Dilettanten viel gebraucht. Eine Verbrauchsstatistik ist nicht vorhanden; die Ausfuhr ist nicht bedeutend gewesen.

Emulsionsauskopierpapiere. Chlorsilbergelatinepapiere, Aristopapiere, engl.: P. O. P., auch gelatino-chloride papers; franz.: Papiers au citrate d'argent, auch papiers au gélatino-chlorure d'argent.

Praktisch die ältesten Silberemulsionspapiere. Auf einem Barytpapier als Bildträger befindet sich als lichtempfindliche Schicht eine Suspension von Chlorsilber, zitronensaurem oder weinsaurem Silber, freier organischer Säure und überschüssigem Silbernitrat in getrockneter Gelatine. Eine solche Suspension nennt man — nicht ganz korrekt — solange die Ge-

latine noch flüssig ist, eine Silbersalzemulsion oder kurzweg eine Emulsion. Aristopapiere bedürfen eines guten und reinen Barytpapiers, da sie sonst rasch vergilben oder Zersetzungserscheinungen aller Art zeigen. Das Rohpapiergewicht ist meist 110 g, für Postkarten 230 g. Das Überziehen des Barytpapiers geschieht in der Form von Rollen mit Spezialmaschinen. Die tägliche Produktion einer Maschine beträgt bis zu 2000 qm.

Der Gehalt eines Aristopapiers an Silbersalzen berechnet als Silbernitrat beträgt zwischen 3 und 4 g auf dem qm, der Gelatinegehalt zwischen 12 und 15 g. Für die Färbung kommt meist lila, seltener rosa in Anwendung. Die Oberfläche ist hochglänzend, seltener halbmatt oder matt. Die Lichtempfindlichkeit der Aristopapiere ist mäßig, der Kopiercharakter ist als hart zu bezeichnen. Die Fertigstellung der Bilder geschieht durch Behandeln mit einem Goldtonbad und nachträglichem Fixieren und Waschen, oder meist mit einem Tonfixierbad.

Die Haltbarkeit der Aristopapiere ist verhältnismäßig gut. In den Originalpackungen bleiben sie oft mehrere Jahre, wenigstens aber doch ½ Jahr brauchbar; leichte Vergilbung geht bei der Tonung zurück. Die Lagerung soll, wie die aller photographischen Papiere, in nicht zu hellem, trockenem, gasfreiem Raume unter leichter Pressung der Pakete sein.

Aristopapiere werden in Rollen von 66, 102 cm und von Zwischenbreiten angefertigt. Üblich ist auch die Buchpackung zu 24 Bogen 51:61 cm.

Der *Preis* betrug 1914, 12—15 M. für das Buch. Die üblichen kleineren Formate werden meist in Pakete zu einer Mark mit entsprechender Blattzahl verpackt. Die Zahl der Hersteller ist groß und fast ebenso groß die Zahl der Phantasienamen für Aristopapier. Aristopapier ist auch heute noch ein sehr wichtiges Photopapier, das besonders in den Ländern englischer Zunge das beliebteste Dilettantenpapier ist. Für Fachleute hat es keine Bedeutung, höchstens ab und zu für technische Aufnahmen mit sehr feinen Einzelheiten und für Mikrophotographien. Die Ausfuhr aus Deutschland war nicht groß und wurde wahrscheinlich von der Einfuhr (Solio-papier der Kodak Co.) übertroffen.

Gelatoidpapier (Schering) ist ein Aristopapier mit stark (wahrscheinlich mit Formalin) gehärteter Schicht.

Zelloidinpapiere, engl.: collodio-chloride papers; franz.: papiers au collodiochlorure d'argent.

Das Substrat der Zelloidinpapiere ist Kollodium. Die chemischen Grundlagen sind sonst genau dieselben wie beim Aristopapier und auch die Behandlungsweise ist die gleiche. Sie unterscheiden sich von dem A. P. durch beträchtlich höhere Empfindlichkeit, die etwa die doppelte ist und durch weicheren Kopiercharakter.

Die Schicht ist sehr dünn und wesentlich verletzlicher, als die der Gelatinepapiere; sie tonen schnell. Sehr gebräuchlich ist neben der Tonung mit Goldbädern die Tonung mit Platinbädern oder mit Goldbadvorbehandlung und nachheriger Platintonung. Weitaus der größte Teil der Bilder der deutschen Fachphotographen stellt so getonte Bilder auf Mattzelloidinpapier dar. Sonst wird sehr häufig die Tonung im Tonfixierbad vorgenommen.

Die Haltbarkeit der Zelloidinpapiere ist eine gute. In der Originalpackung halten sie sich oft mehrere Jahre brauchbar, doch läßt die Tonungsfähigkeit immer etwas nach.

Die Form, in welcher Zelloidinpapiere fabriziert, verpackt und gehandelt werden, entspricht der der Aristopapiere; die Buchpackung und das 1-Markpaket für kleinere Formate sind die häufigsten.

Die Zahl der Fabrikanten ist noch größer als für Aristopapiere. Die Erzeugnisse gehen meist unter Phantasienamen, oft in Verbindung mit der gekürzten Firma der Erzeuger: Satrap-Zelloidin, Mimosa-Zelloidin, Noar-Matt u. ä.

Der Buchpreis betrug im Mittel 20 M. (1914).

Es gibt noch drei Spezialsorten von Zelloidinpapieren: die selbsttonenden, die extrahart arbeitenden und die abziehbaren Zelloidinpapiere. Die ersteren führen sich immer mehr ein. Es ist ein Goldsalz, oder auch ein Gold- und ein Bleisalz der Emulsion schon zugefügt. Zur Fertigstellung des kopierten Bildes wird es in ein Kochsalzbad und dann in ein Fixierbad gebracht. Aurotyp, Cellofix, Oroton deuten in ihren Namen schon die Art an.

Die extrahart arbeitenden Papiere enthalten Oxydationsmittel: Bichromate, Kupfersalze oder Vanadinsalze. Diese Salze wirken bei der Fixierung als Abschwächer für die hellsten Töne und machen so das Bild — oft recht kreidig — hart. Rembrandtpapier, Hakopapier und Kontrastinpapier sind solche Marken. Ihre Bedeutung ist gering.

Abziehbares Zelloidinpapier trägt zwischen der lichtempfindlichen Kollodiumschicht und der Barytschicht der Unterlage eine aus weicher Gelatine bestehende Zwischenschicht. Diese löst sich in warmem Wasser und man kann das Bild-

häutchen auf Holz, Metall, Glas oder Porzellan übertragen. So läßt sich das Bild sogar einbrennen, wenn das Porzellan mit einem leichten Fluß überzogen ist. Das Kollodium als Substrat verbrennt dabei restlos. Die Bilder müssen mit Platinsalzen oder mit Palladiumsalzen getont sein; goldgetonte Bilder verschwinden fast ganz (Eders Jahrbuch 1902, S. 611).

Neben Gelatine und Zelloidin sind eine größere Zahl anderer Substrate für Auskopieremulsionspapiere versucht worden, ohne dauernden Erfolg. Kasein, Pflanzenalbumin (Protalbin) und Azetylzellulose waren solche Substrate.

Literatur

P. Hanneke, Das Zelloidinpapier.

2. Platinpapiere, engl.: platinum papers; franz.: papiers au platine.

Ein mit Ferrioxalat überzogenes Papier gibt unter einem Negativ ein schwachbraunes, aus Ferrooxalat bestehendes Bild. Eine platinsalzhaltige Lösung von Kaliumoxalat schlagt an den Bildstellen schwarzes Platin nieder. Man kann auch das Platinsalz schon der Präparation des Papiers einverleiben und erhält so ein Papier, das nach dem Kopieren durch Eintauchen in eine warme oder kalte Kaliumoxalatlösung das Bild in voller Kraft erscheinen laßt. Verwendet man an Stelle des Ferrioxalats dessen Natriumdoppelsalz, so kopiert das Bild direkt mit voller Kraft aus. Bei allen Platinverfahren entfernt man die Eisensalze nach dem Erscheinen des Bildes mit verdünnter Salzsäure. Fügt man der Präparation außer den Platinsalzen auch noch Quecksilbersalze zu, so ist der Bildton nicht schwarz sondern braun (sepia).

Man unterscheidet: Platinpapier mit kalter Entwicklung; Platinpapier mit heißer Entwicklung; Sepiaplatinpapier und direkt kopierendes oder Pizzighelli-Platinpapier.

Platinpapiere werden aus den feinsten Rohpapieren (s. d.) angefertigt. Neben glatten Sorten verschiedener Dicke finden whatmanartige, grobrauhe Papiere für große Formate Verwendung. Die Bogengrößen sind 46:57; 50:65 und 75:100 ccm.

Die Haltbarkeit der Platinentwicklungspapiere ist recht gering. Die Handelspackung besteht aus einer mittels Gummiring abgedichteten Blechbüchse, die zur Trockenhaltung des Inhalts ein Stück geschmolzenes Chlorkalzium enthält. Feuchtigkeit verdirbt Platinpapiere rasch. Pizzighelli-Platinpapier ist wesentlich haltbarer und kann wie andere lichtempfindliche Papiere aufbewahrt werden. Platindrucke sind unstreitig das edelste photographische Bildmaterial, sowohl dem Bildcharakter mit seinen Feinheiten nach, als auch vom chemischen Standpunkte. Dennoch hat das Verfahren an Bedeutung gegen den Anfang dieses Jahrhunderts erheblich eingebüßt und wird in größerem Umfang nur noch in Amerika und in England ausgeübt. Infolge der steigenden Platinpreise wurde das Verfahren auch immer kostspieliger, so daß ein Bogen den Preis von 3 M. erreichte (1914).

Lieferant ist in Deutschland: Dr. R. Jakoby, Berlin. Es werden nicht nur fertige Platinpapiere abgegeben, sondern auch alle Arbeitsmaterialien und Rohpapiere.

Literatur:

A. v. Hübl, Der Platindruck, 2. Aufl.

3. Lichtpauspapiere; engl. heliographic. paper. Die Lichtpauspapiere sind gar keine eigentlichen photographischen Papiere, sondern lichtempfindliche, technische Papiere zur Herstellung von Zeichnungsvervielfältigungen. Da sie Halbtöne nur unvollkommen wiedergeben, werden sie für eigentliche photographische Zwecke selten verwendet.

Man unterscheidet im Handel:

a) Braun Blitzpauspapier mit weißen Linien auf braunem Grunde.
b) Negativ-Lichtpauspapier mit weißen Strichen auf blauem Grunde.
c) Positiv-Lichtpauspapier mit schwarzen Strichen auf weißem Grunde.

a) Braun Blitzpauspapier, auch Sepiapapier (engl.: sepia paper), ist chemisch nahe verwandt mit dem Platinpapier. Ferriammoniumzitrat ist zusammen mit einem Silbersalz auf Papier aufgetragen. Im Licht wird das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert und dieses Ferrosalz reduziert das anwesende Silbersalz zu feinverteiltem bräunlichem Silber. Man entfernt das Eisensalz durch Wasserbäder und das Silbersalz durch eine Natriumthiosulfatlösung 1:50.

Als Bildträger dienen zähe Papiere und auch Leinwand. Handelsüblich sind Rollen von 10 m Länge und 75 bzw. 100 cm Breite. Der Preis für den qm betrug 1914 zwischen 60 Pf. und 1 M. je nach der Papierschwere. Der Preis für Leinen war 2 M. Die Haltbarkeit des braunen Pauspapiers beträgt mehrere Monate.

2. Negativ-Lichtpauspapier, engl.: blue printing paper.

Ferrosalze bilden mit Ferrizyankalium unlösliches Berlinerblau. Ein mit Ferriammoniumzitrat überzogenes Papier liefert im Lichte ein aus Ferrosalz bestehendes, kaum erkennbares Bild. Bei Gegenwart von Ferrizyankalium (rotem Blutlaugensalz) erscheint ein blaugraues **Bild,**

das durch Eintauchen in Wasser leuchtend blau wird. Die unbelichteten Stellen, bei Zeichnungen also die undurchsichtigen Striche, bleiben rein weiß. Das lichtempfindliche Papier selbst ist frisch gelbgrün, wird aber bald bläulich. Doch beträgt die Haltbarkeit mehrere Monate.

Die *Preise* für den qm schwanken zwischen 30 und 50 Pf. Leinen kostete 1914 1 M. Negativ-Lichtpauspapier ist das wichtigste und sehr viel für Werkzeichnungen gebrauchte Papier.

3. Positiv-Lichtpauspapier, engl.: ferro-gallic paper.

Eine Mischung aus Ferrisulfat, Ferrichlorid und Weinsäure bildet im Licht Ferrosalz; an den nichtbelichteten Stellen bleibt das Ferrisalz unverändert. Beim Eintauchen in eine mit Oxalsäure versetzte Lösung von Gallussäure bildet sich mit dem Ferrisalz eine violettschwarze Eisengallusverbindung (Tinte, deshalb auch der Name Tintenprozeß). Die Oxalsäure entfernt gleichzeitig das Ferrosalz. Noch einfacher wird das Papier, wenn man die Gallussäure schon bei der Herstellung des Papiers in die Oberfläche einreibt, wofür Spezialmaschinen dienen. Es genügt dann, das kopierte Papier in Wasser zu bringen, um schwarze Linien auf klarem weißem Grunde zu bekommen. Besonders die letzte Sorte ist sehr wichtig geworden. Sie dient ganz allgemein zur Vervielfältigung von Bauplänen und Maschinenzeichnungen, da sie die Originalzeichnung täuschend nachahmt und auch mit Farben angelegt werden kann.

Auch diese Art von Lichtpauspapieren besitzt eine mehrmonatige Haltbarkeit.

Der *Preis* schwankte je nach der Papierstärke zwischen 50 und 70 Pf. für den qm. Leinen kostete 2 M.

Lichtpauspapiere werden auf Spezialmaschinen hergestellt, die einen gleichmäßigen, dünnen Auftrag der Präparation und ein sehr rasches Trocknen dieser gestatten, da davon das brillante Kopieren und die Haltbarkeit des Papiers wesentlich abhängt. Die Zahl der Hersteller ist sehr groß; sie sind nicht identisch mit den Herstellern der eigentlichen photographischen Papiere, wie auch die Lichtpauspapiere nicht von den Photohandlungen, sondern von den Handlungen technischer Artikel und den Zeichenmaterialhandlungen vertrieben werden.

Literatur:

Eders Handb. der Photographie, 13. Heft des IV. Bd. Neuere Einzelveröffentlichungen über L. P. s. Photographische Industrie **1912**, 71, 936; Papierztg. **1915**, 1278, **1916**, 78.

4. Die Chromatpapiere, Pigmentpapiere, engl.: carbon papers; franz.: papiers au charbon.

Organische Kolloide, insbesondere Leim oder Gelatine und Gummi werden bei Gegenwart von Chromaten im Licht unlöslich in heißem Wasser. Von den zahlreichen darauf gegründeten photographischen Prozessen hat für den Handel nur noch der Pigmentdruck oder Kohledruck Wichtigkeit. Auf ein Spezialrohpapier (s. Pigmentrohpapier) ist eine dicke Schicht aus Gelatine und einem Pigmentfarbstoff an sich beliebiger Färbung aufgetragen. Zur Erhaltung einer gewissen Geschmeidigkeit sind Zusätze von Seife und Zucker üblich. Das trockene, an sich nicht lichtempfindliche Papier ist der Handelsgegenstand. Es wird durch Eintauchen in eine Ammoniumbichromatlösung und Trocknen im Dunkel erheblich lichtempfindlich — etwa so wie Zelloidinpapier. Am fertig belichteten Bilde sieht man keine Veränderung und doch liegt das Bild auskopiert vor. Man preßt das angefeuchtete Papier auf ein sog. doppeltes Übertragpapier, d. i. ein dünnes mit Kautschuklösung präpariertes Papier und behandelt es mit heißem Wasser. Die ursprüngliche Bildunterlage und die unbelichtete Pigmentgelatine wird dadurch entfernt und es zeigt sich ein sehr fein und vollkommen gezeichnetes Bild. Da es auf dem Übertragpapier seitenverkehrt steht und auch nicht dauernd auf der Kautschukschicht haften würde, überträgt man es auf ein mit farbloser Gelatine überzogenes auch käufliches, sog. einfaches Übertragpapier, worauf es fest und endgültig in der richtigen Lage haftet. Auch für die Zwecke des modernen Tiefdruckverfahrens auf der Schnellpresse (mit dem Buchstabendruck zusammen) findet Pigmentpapier als Hilfsmaterial zur Bildübertragung aus den Druckzylinder wichtige Anwendung.

Unsensibilisiertes Pigmentpapier ist auf nicht zu trockenem Lager mehrere Jahre haltbar, bis es eine unbrauchbare, brüchige und von selbst unlösliche Schicht bekommt. Fertige lichtempfindliche Pigmentpapiere besitzen keine für den Handel geeignete Haltbarkeit.

Der deutsche Bedarf wurde teilweise von England gedeckt (Autotype Co.). Deutscher Hersteller: Neue Photogr. Gesellschaft, Steglitz.

Der *Preis* für eine Rolle 76:360 cm betrug 1914 zwischen 7 und 15 M. je nach der Färbung. Der Preis der Übertragpapiere war 4 M. die Rolle.

Literatur:

Eders Handbuch Bd. IV, 2. Teil, **1917**.

II. Entwicklungspapiere.

1. Gaslichtpapier, engl.: gas-light paper; franz.: papier gaslight; seltener papier pour lumière de gaz.

Der etwas seltsame Name kommt daher, daß sich dieses Papier infolge seiner gegen die Auskopierpapiere außerordentlich erhöhten Empfindlichkeit schon bei Gaslicht belichten läßt und daß seine Empfindlichkeit doch noch so gering ist, daß sich das Bild bei Gaslicht in gehöriger Entfernung von der Lichtquelle entwickeln läßt.

Vom Aristopapier unterscheidet sich das Gaslichtpapier dadurch, daß nicht das lösliche Silbersalz im Überschuß in der Emulsion ist, sondern im Gegenteil das Halogensalz, z. B. das Chlornatrium. Eine solche Emulsion kann ungewaschen sein, d. h. die durch die Umsetzung des Halogensalzes mit Silbernitrat gebildeten Salze sind nicht ausgewaschen, oder aber sie sind sorgfältig durch Auswaschen der erstarrten Emulsion entfernt. Man belichtet Gaslichtpapiere jetzt meist in besonderen Kopierapparaten mit Auerlicht oder elektrischem Glühlicht. Ihre Empfindlichkeit beträgt etwa den 100. Teil der einer Trockenplatte. Entwickelt wird das latente Bild mit energischen Entwicklern gleich denen für die Trockenplatte. Verdünnte Entwickler geben einen farbigen — roten, braunen, grünschwarzen Silberniederschlag. Verwendet man neben Chlorsilber auch noch Bromsilber, so gelangt man zu den Chlorbromsilberpapieren, die eine höhere Lichtempfindlichkeit haben — mit steigendem Bromsilbergehalt — und gleichlaufend damit auch einen weicheren Kopiercharakter besitzen. In ihren besten Sorten (z. B. Velotyp, Cyko u. ä.) ähnelt er dem der guten Auskopierpapiere, so daß sie für Porträtphotographen von immer steigender Bedeutung werden.

Der Silbergehalt der Gaslichtpapiere schwankt, auf Silbernitrat umgerechnet, zwischen 1,5—3,5 g auf den qm. Der Gelatinegehalt zwischen 8 und 12 g. Meist wird Barytpapier als Bildträger verwendet, da Gaslichtemulsionen auf Rohstoff geringere Haltbarkeit haben. Die Rohstoffschweren schwanken zwischen 110 und 230 g. Die Tönung des Papiergrundes ist meist bläulichweiß. Glänzende, halbmatte und ganz matte Oberfläche ist gebräuchlich. Geliefert wird Gaslichtpapier in Rollen der verschiedensten photographischen Breiten und in zahlreichen Formaten.

Der *Preis* betrug 1914 im Durchschnitt der Sorten etwa 2 M. für den qm.

Die Zahl der Hersteller und Sorten ist sehr groß. Die Benennung ist oft sehr phantastisch.

2. Bromsilberpapier, engl.: bromide paper; franz.: papier au bromure d'argent.

Das lichtempfindliche Silbersalz ist reines Bromsilber, öfters mit geringen Mengen Jodsilber. Gegen die Chlorbromsilberpapiere ist sowohl in der Zusammensetzung, wie auch in den photographischen Eigenschaften keine scharfe Grenze vorhanden. Doch erreichen Bromsilberpapiere Lichtempfindlichkeiten, die sich denen der Platten nähern. Hochempfindliche Vergrößerungspapiere haben eine Empfindlichkeit gleich $^1/_{10}$ der einer hochempfindlichen Trockenplatte. Die Gradation nimmt sehr verschiedene Gestalt an (Eders Jahrbuch 1913, S. 107). Die größte Schwärzung überschreitet den Wert 1,6 nicht. Die Entwicklungszeiten sind langer (bis 2 min), als bei Gaslichtpapieren (30—60 sec). Neben glatter, glänzender Oberfläche kommt halbmatte und ganz matte Oberfläche zur Anfertigung. Vergrößerungspapiere haben matte, feinrauhe und auch ganz grobrauhe Oberfläche.

Die Haltbarkeit ist gut. Bromsilberpapiere nicht zu hoher Empfindlichkeit bleiben auf trockenem, gasfreiem Lager jahrelang brauchbar. Flauheit der Bilder und später maserige Zersetzung der lichtempfindlichen Schicht leiten das Verderben ein.

Sie sind industriell von großer Wichtigkeit. Das Hauptmaterial der Illustrationsphotographie, der Reklamephotographie, der sog. photographischen Kunstblätter (Vervielfältigungen von Gemälden und Skulpturen) verschlingt neben der Bromsilberkarte große Mengen Bromsilberpapiere. Es gibt Rotationsanstalten, welche allein für Postkarten 50000 m im Monat Bromsilberkarton verbrauchen. Die übliche Breite für die maschinelle Verarbeitung ist 66 cm.

Der *Preis* für Bromsilberpapiere und Kartons war 1914 sehr tief gesunken, bis auf 60 Pf. für den qm beim Kauf in großen Mengen; die besten Sorten erreichten den Preis von 2 M. Dies waren Preise, welche kaum mehr einen Nutzen ließen.

3. Negativpapier. Das Bestreben, die Glasplatte für Negative durch Papier zu ersetzen, ist alt, ihm war aber immer nur ein mäßiger Erfolg beschieden. Negativpapiere sind hochempfindliche Bromsilberpapiere mit silberreicher Schicht, die aber den Silbersalzreichtum einer Trockenplatte nicht erreichen. Als Unterlage dient ein sehr homogenes, glattes, mäßig dickes Rohpapier. Häufig findet nach der Fertigstellung des negativen Bildes ein Transparentmachen des Papiers mittels Vaseline

u. ä., statt. Das Negativpapier dient nicht als Ersatz der kleineren Größen der Trokkenplatte, sondern um vergrößerte Negative für den Pigmentdruck, den Gummidruck und den Bromöldruck zu gewinnen. Der *Preis* für den qm betrug (1914) etwa 5 M. Der Verbrauch war gering.

Papiere von sehr ähnlicher Art sind die sog. Registrierpapiere, welche zu photographischen Registrierungen in meteorologischen, seismographischen und telegraphischen Apparaten Verwendung finden. Sie werden in der Form langer Bandrollen geringer Breite geliefert. Man stellt an sie die Anforderung, sehr schnell zu entwickeln und überhaupt nur einer sehr einfachen Handhabung zu bedürfen; oft werden die Photographien darauf nicht einmal fixiert. Die Firma Dr. E. Stolze in Berlin und die Gust. Schäuffelensche Papierfabrik in Heilbronn liefern diese Spezialpapiere.

Nahe verwandt ist auch das Photostatpapier, ein hochempfindliches, dünnschichtiges Bromsilberpapier, das zur Vervielfältigung von Schriftstücken und Zeichnungen mittels einer automatischen Aufnahmekamera, die durch Laien bedient werden soll („Photostat"; Apparat „Famulus" der Ika-Dresden) dient.

Literatur:

der Entwicklungspapiere:

Herstellungsweise: Eders Handbuch der Photographie 3.

Verwendungsweise: Mebes, Der Gaslicht- u. Bromsilberdruck.

Die Prüfung photographischer Papiere. Diese ist oft nur rein praktisch, dem Verwendungszweck angepaßt. Für die Auskopierpapiere gelten immer noch die Valentaschen Vorschläge (Phot. Korrespondenz 1895, S. 241, 305 und 331, 1898 S. 526). Für Entwicklungspapiere erstreckt sich die Prüfung auf die Färbung, die Oberflächenbeschaffenheit, die Papierfestigkeit, die Abnahme dieser in den photographischen Bädern, die Zusammenziehung beim Trocknen, das Haften der Schicht auf der Unterlage, die Abweichungstemperatur der Schicht und deren Verletzlichkeit (Härtung), den Silbersalzgehalt der Schicht und auf die Empfindlichkeit und die Gradation, für welche Prüfung das Scheinersensitometer wohl das geeignetste ist, unter Verwendung einer der Empfindlichkeit des Papiers angepaßten Lichtquelle (Eders Jahrbuch 1908 S. 21). Besonders muß auch auf Zersetzungserscheinungen in der Schicht geprüft werden. Man unterscheidet dabei: Griesligkeit, Maserigkeit, helle Punkte und dunkle Punkte.

Volkswirtschaftliches: Der Umfang der Photopapierfabrikation in Deutschland ist ziemlich erheblich. Wenn auch keine genaueren Erhebungen darüber bekannt sind, so kann man annehmen, daß die jährliche Produktion, unter Ausschaltung der Lichtpauspapiere, wenigstens 40 Mill. qm betragen wird. Es gibt Fabriken, die eine Tagesproduktion von 10—12000 qm haben. Die Ausfuhr ist nicht groß; ihr Wert betrug im Jahre 1908 nicht ganz 11 Mill. M. und fiel 1910 auf etwa 4 Mill. (Phot. Industrie 1911, S. 1713). Der Wert der Einfuhr erreichte in beiden Jahren etwas mehr als 1 Mill. M. $^1/_{20}$ bis höchstens $^1/_8$ der Produktion war also Ausfuhrgut. Aber ein weiterer Teil ging in der Form fertiger photographischer Bilder, insbesondere von Postkarten außer Lands, der Ausfuhrwert erreichte darin 1,5 Mill. M.

G. **Photographische Präparate.** Es war früher notwendig, sich die chemischen Hilfsmittel der photographischen Praxis selbst zusammenzustellen und zu bereiten. Heute erhält man sie in vorbereiteter Form, so daß die Anwendung einfach und sicher ist. Solche Zubereitungen nennt man „Photographische Präparate". Ihre Anfertigung geschieht in Anlehnung an chemische Fabriken oder aber in Spezialfabriken. Sie sind im Folgenden nach der ungefähren Reihenfolge des Gebrauchs im Gange der Photographischen Arbeiten angeführt.

1. Blitzlichtpulver, engl.: flashpowder; franz.: poudre éclair auch photopoudre.

Blitzlichtpulver sind Leuchtsätze, die zu kurz dauernden Belichtungen bei Aufnahmen dienen. Sie stellen mehr oder weniger feine Pulver dar, welche aus einem leichtverbrennlichen Metall: Magnesium oder Aluminium und einem sauerstoffabgebenden Mittel: Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Nitraten, besonders solchen der seltenen Erden (Agfa), Mangansuperoxyd (Bayer), entwässerten Sulfaten z. B. Chromalaun usw. bestehen. Die beste Mischung ist nicht genau die, nach der stöchiometrisch die Verbrennung am vollkommensten verläuft. Auf 1 T. Magnesium braucht man z. B. 1 T. Kaliumchlorat, statt fast 2 der Theorie.

Die photochemische Lichtstärke ist sehr hoch. 1 g des vorgenannten Blitzlichts entspricht 150000 S. M. K. Die Verbrennungsdauer ist $^1/_5$—$^1/_{30}$ sec; die Angaben des Handels sind meist zu klein. Eine mittlere Verbrennungsdauer ist die günstigste, da die Lichtausbeute so am besten und der Knall nicht zu stark ist. Die spektrale Zusammensetzung des Lichtes wird beherrscht von dem Explosions-

spektrum des Leuchtmetalls, doch läßt sie sich durch Zusätze, insbesondere von Salzen der Erdalkalien, modifizieren. Man gelangt so zu sog. orthochromatischen und panchromatischen Blitzlichtpulvern.

Der *Entzündungspunkt* ist niedrig; manche Blitzlichtpulver enthalten amorphen Phosphor. Die mit Kaliumchlorat bereiteten sind empfindlich gegen Stoß, Schlag und Reibung.

Die *Haltbarkeit* der fertig gemischten Pulver ist nicht groß. Sie sind hygroskopisch und oxydieren sich feucht leicht. Sie werden für den Postversand in ihre Hauptbestandteile getrennt verpackt und so bis zum Gebrauch aufbewahrt. Es gibt auch viele gebrauchsfertige Packungen, die elektrisch, mit einer Salpeterpapierlunte oder einem Zelluloidstreifen gezündet werden: Kugelblitze, Kapselblitze, Blitzpatronen usw. Blitzlichtpulver müssen im Feuerzug versandt werden.

Die *Prüfung* der Blitzpulver erstreckt sich auf die Lichtstärke, die Verbrennungsdauer und die Rauchbildung, allenfalls noch auf die Lagerbeständigkeit.

2. Zeitlichtpulver. Man versteht darunter ähnliche Leuchtsätze, die aber nicht in Bruchteilen von Sekunden, sondern in Sekunden abbrennen. Man füllt sie in Zelluloid- oder Salpeterpapierhülsen, die mit ihnen langsam verbrennen. Es ist mit ihnen leicht möglich, den sog. orthochromatischen Effekt zu erzielen (Phot. Korrespondenz 1906 S. 57ff.).

Blitzlicht- und Zeitlichtpulver sind billige Lichtquellen. Das kg kostete 1914 etwa 20 M.

Literatur:

Holm, Photographie bei künstlichem Licht. Berlin 1903.

Beck, Die Blitzlichtphotographie. Leipzig 1912.

3. Entwickler. Diese kommen in konzentrierter Form, in gebrauchsfertig verdünnter Form und als Patronen oder Tabletten in den Handel. Fast jede Entwicklersubstanz läßt sich, sei es in der Form des Phenolats oder in sulfitischer Lösung in stärkerer als der Gebrauchskonzentration ansetzen (s. Entwicklersubstanzen). Man kommt so zu Lösungen, die mit 4—20 T. und noch mehr Wasser verdünnt werden können. Das beste Beispiel ist das Rodinal, eine Lösung des Phenolats des Paramino-phenols. Metol-Hydrochinonentwickler lassen sich in etwa 4facher Konzentration ansetzen und sind sehr häufig unter Phantasienamen im Handel.

Bei den *Entwicklerpatronen* befindet sich in einer Glasröhre oder Glashülse die Entwicklersubstanz getrennt vom Sulfit und Alkali durch eine Korkscheibe in einer solchen Menge, daß 150 ccm Entwicklerlösung erhalten werden können. Neuerdings wird der Verschluß der Hülse nicht mehr mit Kork, sondern durch aufgepreßte Metallfolien bewerkstelligt.

Entwicklertabletten geben auch mühelos die für einige Platten oder Papiere notwendige Entwicklermenge durch Auflösen der Entwicklersubstanztablette, der Sulfittablette und der Alkalitablette.

4. Fixiersalz. Wasserfreies Natriumthiosulfat in Griesform, gemischt mit 5% Natriumbisulfit wird in verzinnte oder lackierte Blechbüchsen eingeschlossen und hält sich auf trockenem Lager sehr lange. Schnell-Fixiersalz enthält außerdem noch Chlorammonium.

5. Verstärker. Eine Mischung von Jodquecksilber und wasserfreiem Natriumsulfit halt sich in Glashülsen beliebig lange. Einfache Auflösung liefert einen guten Verstärker. Auch der Kupferverstärker — löslich gemachtes Ferrizyankupfer — ist heute in trockener haltbarer Form im Handel.

6. Abschwächer. Der Farmersche Abschwächer — Ferrizyankalium und Natriumthiosulfat — kommt in Patronenform vor und auch der Kaliumferrioxalatabschwächer in der Form eines trockenen haltbaren Pulvers.

7. Fixiersalzzerstörer. Kaliumperkarbonat, oder noch einfacher Kaliumpersulfat, dem die abschwächende Wirkung durch Zugabe eines Alkalikarbonats genommen wurde, stellt den Fixiersalzzerstörer dar. Er soll in etwa 3%iger Lösung das Natriumthiosulfat der Platten und Bilder zu Natriumsulfat oxydieren. Seine Wirkung ist aber recht problematisch, da sich auch zersetzliche Salze von Thiosäuren bilden.

8. Tonbäder. Hier ist das wichtigste das Tonfixierbad, das in sehr einfacher Weise zusammengestellt, in trockener Form sehr viel gehandelt wird. Meist ist es eine Mischung von Natriumthiosulfat, Bleinitrat, Kochsalz und Kalziumkarbonat; letzteres um das Bad dauernd beim Gebrauche zu neutralisieren. Das Gold ist in der Form des Auro-Natriumthiosulfats zugegeben; meist ist der Goldgehalt aber sehr klein.

Lösungen von Natriumselenosulfat kommen unter dem Namen „Senol" als recht brauchbare zur Umwandlung des Silberbildes in ein braunviolettes Selensilberbild bestimmte Tonbäder in den Handel; dem gleichen Zwecke dient im Carbontoner, eine Lösung von Selen in Natriumsulfid.

Die Tonungsmethoden, die auf der Umwandlung des Silberbildes in Ferrozyan-

silber unter Anlagerung einer gefärbten Ferrozyanverbindung beruhen, also die Kupfertonung, die Urantonung, die Blautonung u. ä. sind in Patronenform und in Form von haltbaren Lösungen zu haben.

Platintonbäder — mit Phosphorsäure angesäuerte Lösungen von Kaliumplatinchlorür — kommen als Lösungen, Palladiumtonung, unter dem Namen Palloxaltonung auch in fester Form auf den Markt.

Lacke, Klebemittel, Retuschieressenzen, Färbebäder, Fällungsmittel für Edelmetallbäder und noch eine große Zahl von Mitteln sind, in im allgemeinen guter Beschaffenheit und empfehlenswerter Form, käuflich zu haben und erleichtern in der Tat die Ausübung der Photographie.

Der Ausfuhrwert solcher Erzeugnisse ist nicht groß; er belief sich im Jahre 1910 auf noch nicht 1,5 Mill. M., wobei die wertvollen Entwicklersubstanzen sogar noch einbegriffen sind. Die Einfuhr betrug gleichzeitig allerdings nur den hundertsten Teil an Wert. K. Kieser.

Photographische Papiere s. Photogr. Mat. D.
Photostatpapier s. ebda. F, II, 3.
Phyllit s. Steine II, J, 26.
Pigmentpapier s. Photogr. Mat. F, 4.
Pikrinit s. Sprengstoffe V, 5, c.
Pikrinsäure s. Sprengstoffe V, 5 (Tabelle) c.
Pikrit s. Steine II, J, 11.
Pikrylchlorid s. Sprengstoffe V, 5, b.
Pina s. Textilien unter Maguey.
Pinarin s. Steine V, K.
Pinch-Beak s. Legierungen I, b, 1.
Pinen s. Harze C.
Pinenchlorhydrat s. Kampfer.
Pinkoffin s. Farbstoffe I, 49.
Pinksalz s. Zinnchlorid.
Pinolin s. Harze B.
Pinsel s. Haare.
Pitchpine s. Holz VII, 3, c.
Pixolin s. Steine V, K.
Plagioklas s. Steine II, B, 7.
Plancos s. Holz III, 2, D.
Plantarin s. Natriumborat.

Plastische Massen: Als „plastische Massen“ bezeichnet man formbare Kunstprodukte, die bei gewöhnlicher Temperatur hornartig-fest und elastisch sind, bei erhöhter Temperatur plastisch werden. Insbesondere gehören zu den plastischen Massen solche auf künstlichem Wege erzeugte Stoffe, die als Ersatz für Horn und ähnliches Drechslermaterial Verwendung finden. Eine genaue Bestimmung und scharfe Abgrenzung des Begriffs „plastische Massen“ ist nicht möglich; besonders nach der Seite der eigentlichen „Kunstharze“ und der kautschukartigen Stoffe hin verwischen sich die Grenzen.

Das Gebiet der plastischen Massen ist seit langem wie kaum ein anderes der Tummelplatz zahlloser Erfinder gewesen. Von den überaus zahlreichen Patenten und Vorschlägen zur Herstellung plastischer Massen ist leider nur ein ganz geringer Bruchteil von praktischer Bedeutung. Die meisten Erfindungen auf diesem Gebiete sind wertlos, da die Eigenschaften der betreffenden plastischen Massen nicht den Anforderungen der Praxis entsprechen, oder die Wirtschaftlichkeit ihrer Herstellung außer acht gelassen wird. Von brauchbaren Produkten dieser Art ist neben genügender Festigkeit und Härte auch eine gewisse Geschmeidigkeit und Elastizität zu verlangen. In den Fällen, in denen man es mit Körpern zu tun hat, die nur in wasserhaltigem Zustande die letztgenannten Eigenschaften zeigen, in trockenem Zustande aber spröde und hart sind, versucht man vielfach durch Zusatz hygroskopischer Substanzen das Austrocknen zu verhindern oder durch Ersatz des Wassers durch Glyzerin oder ähnliche hygroskopische, mit Wasser mischbare Flüssigkeiten der Sprödigkeit abzuhelfen. Alle derartigen plastischen Massen haben den schweren Nachteil, daß sie nicht wasserbeständig sind. Dies gilt u. a. auch für alle Massen, die Wasserglas als Bestandteil enthalten. Der Ausweg, solche Stoffe mit einem wasserfesten Überzug zu versehen, kann nur als ein Notbehelf angesehen werden.

Eine Besprechung der plastischen Massen muß sich auf die Stoffe beschränken, die sich seit längerer Zeit für die in Betracht kommenden Zwecke bewährt haben. Diese plastischen Massen gehören folgenden Kategorien an:

1. Massen, deren Hauptbestandteil ein Zelluloseabkömmling ist (z. B. Zelluloid, Azetylzellulose, Formylzellulose, Viskose);
2. Produkte aus Phenolen (oder ähnlichen organischen Substanzen) und Aldehyden, insbesondere Formaldehyd (z. B. Bakelit, Resinit, Juvelith usw.);
3. Produkte aus Eiweißstoffen (insbesondere Kasein) und Formaldehyd (Hauptvertreter: Galalith).

Literaturangaben über plastische Massen sind den nachfolgenden Einzelabschnitten angefügt. Veröffentlichungen allgemeiner Art sind die folgenden:

Literatur:

J. Höfer, Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen (Wien 1908).

S. Lehner, Die Imitationen, Wien 1909.
O. Lange, Chemisch-technische Vorschriften Leipzig 1916, S. 483—502.
Steinitzer, Streifzüge durch die Industrie plastischer Massen, Kunststoffe 2, 1—6 (1912).
Patentzusammenstellungen:
Kausch, Kunststoffe 1, 62—65, 86—90, 109—111, 131—33, 170—72, 226—28, 270—73, 290—92, 311—14, 334—36, 349 bis 352 (1911).
Halen, Kunststoffe 4, 285—87, 354—56, 365—68 (1914).

1. Zelluloid, Zellhorn, franz.: celluloïd; engl.: celluloid. — Der Name wurde erstmalig 1873 als Warenbezeichnung in das Handelsregister der Vereinigten Staaten eingetragen und dem Erfinder und Hersteller des Produktes, John Wesley Hyatt und seinem Bruder geschützt. Ähnliche Massen wie das Zelluloid waren teils schon früher, teils gleichzeitig, von Parkes (Birmingham), Spill und anderen Erfindern fabriziert worden („Parkesin", „Xylonit", „Xyloidin" u. a.)[1]).

Zelluloid ist im wesentlichen ein Gemisch von Nitrozellulose (Kollodiumwolle) mit Kampfer, wobei dieser die Rolle eines Lösungsmittels spielt. Die Zusammensetzung der Nitrozellulose richtet sich nach ihren Darstellungsbedingungen; insbesondere kommen für die Zelluloidfabrikation folgende Nitrozellulosen in Betracht: Trinitrozellulose, $C_{12}H_{10}(OH)_7(ONO_2)_3$, mit 9,15% Stickstoff, Tetranitrozellulose, $C_{12}H_{10}(OH)_6(ONO_2)_4$, mit 11,11% Stickstoff, und Pentanitrozellulose, $C_{12}H_{10}(OH)_5(ONO_2)_5$, mit 12,75% Stickstoff. Im allgemeinen enthält Zelluloid etwa 65 T. Kollodiumwolle, 33 T. Kampfer, 2 T. Farbstoffe[2]). R. Müller[3]) gibt an: 100 T. Nitrozellulose, 30—40 T. Kampfer. Nach Andés[4]) schwankt die Zusammensetzung der Handelssorten zwischen 64,89 und 73,80% Nitrozellulose, 22,79 und 32,8% Kampfer, 1,21 und 3,51% Farbstoffe und Gelatinierungsmittel.

Die beiden Hauptbestandteile des Zelluloids können durch verwandte Stoffe ersetzt werden; die so entstehenden Produkte sind die sog. „zelluloidartigen Massen". An die Stelle der Nitrozellulose können z. B. andere Zelluloseester, wie Azetylzellulose, Formylzellulose, treten[5]). Als Ersatz für den Kampfer sind u. a. vorgeschlagen worden[6]): Azetanilid, Azetphenetidin, Azettoluid, Benzanilid, Borneol, Zelludol (Celludin), Zyklohexan, Diazetochlorhydrin, Formanilid, substituierte Harnstoffe, Isoborneol, synthetischer Kampfer, Mannol, Metazelludol, Naphtalin, Nitronaphtalin.

Das *spez. Gewicht* des Zelluloids hängt vom Mischungsverhältnis seiner Komponenten ab und schwankt von 1,35 bis 1,40.

Beim Erwärmen wird Zelluloid bei 80—90° plastisch; es läßt sich dann in jede gewünschte Form bringen. Beim Abkühlen wird es wieder fest; bei tiefen Temperaturen wird es spröde und brüchig. Bei höheren Temperaturen (126—130°) zieht es sich zusammen und verliert seine Transparenz. Bei etwa 140° entwickeln sich infolge Zersetzung der Nitrozellulose nitrose Dämpfe, und der Kampfer verflüchtigt sich unter teilweiser Oxydation. Bei 195° steigert sich die Heftigkeit der Zersetzung.

Die *Entzündung* des Zelluloids erfolgt leicht an glühenden Körpern oder in Berührung mit Flammen. Die Verbrennung schreitet rasch fort (etwa fünfmal rascher als die von Papier unter gleichen Bedingungen). Sie ist unabhängig vom Sauerstoff der Atmosphäre. Die Verbrennungswärme des Zelluloids ist nach den gründlichen von Will[7]) in der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neubabelsberg, ausgeführten Untersuchungen bei vollständiger Verbrennung, also Luftüberschuß, 3900 bis 4600 kcal. Die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist sehr groß und wächst rasch mit steigender Temperatur der Umgebung. Durch Abbrennen von 1½ kg Zelluloidabfällen läßt sich beispielsweise Eisendraht von 0,27 mm Durchmesser zum Schmelzen bringen.

Die *Verbrennungsprodukte* des Zelluloids sind, außer Wasser: Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Wasserstoff, Stickstoff. Nach Will (l. c.) erhält man bei der Entzündung von 1 g Zelluloid in einer geschlossenen, luftleer gemachten eisernen Bombe von etwa 15 ccm innerem Volum 585 ccm (0°, 760 mm) eines Gasgemisches folgender Zusammensetzung (in Volum-%): CO_2 14,8, CO 45,7, CH_4 19,4, H_2 10,5, N_2 9,6. Brennt Zelluloid bei beschränktem Luftzutritt unter Atmosphärendruck ab, so beobachtet man auch noch das Auftreten von Stickoxyden und Blausäure (1 kg Zelluloid liefert 3,6—4,9 l Blausäure).

Die Verbrennung entzündeten Zelluloids erfolgt im allgemeinen explosionslos. Explosionen können nur unter folgenden Bedingungen eintreten: 1. Durch Entzündung von Zelluloidstaub, 2. bei Entzündung explosionsfähiger Mischungen der gasförmigen Zersetzungsprodukte mit Luft, 3. beim Verbrennen von Zelluloid, das unter sehr hohem Druck (3000 atm) eingeschlossen ist. Das Explosionsbereich ist bei Zelluloidgasen erheblich größer als bei anderen explosiven Gasgemischen (9—40%; für Methan 6,2—12,7%, Äther 2,9—7,5%, Benzin 2,5—4,8% Gas im Gemisch mit

Luft)[8]. Panzer[9]) sieht in der Bildung von Kampfernitrat, als Nebel oder Dampf, die hauptsächliche Ursache der bei Zelluloidbränden beobachteten Explosionen.

Die geringe Wärmebeständigkeit und Neigung zur Selbstzersetzung, die bei manchen Zelluloidsorten beobachtet wird, ist auf Fabrikationsmängel zurückzuführen (Unbeständigkeit der Nitrozellulose oder Anwendung zu hohen Druckes bei der Formgebung); daher ist sorgfältige Stabilisierung der Nitrozellulose bei der Zelluloidherstellung äußerst wichtig. Zugabe schwach basischer Stoffe, wie Harnstoff, Diphenylamin, Zinkweiß, Magnesit, wirkt der Neigung zu innerer Zersetzung entgegen. Andere Stoffe, durch deren Zusatz man Gegenstände aus Zelluloid widerstandsfähiger gegen Zersetzung und Entzündung zu machen versucht, sind u. a. Kalziumchlorid und Gips. Borsäure und Rhodanammonium, Magnesiumborat, Tonerdehydrat, Asbest, Alaun, Glimmerpulver, Phosphorsäureester, Gummi arabicum, Gelatine, Rüböl. Undurchsichtiges oder gefärbtes Zelluloid ist im allgemeinen beständiger, als durchsichtiges. Die Angaben der Literatur[10]) über das Verhalten des Zelluloids bei Erwärmung und Entzündung widersprechen sich teilweise, was in Anbetracht der großen Qualitätsunterschiede nicht wundernehmen kann.

Sicherheitsmaßnahmen gegen Entzündungs- und Brandgefahren bei der Zelluloidfabrikation sind: Dezentralisation der Arbeitsstätten, Vermeidung der Anhäufung großer Zelluloidmengen, elektrische Beleuchtung, selbsttätig wirkende Regenapparate[11]). In allen Kulturstaaten bestehen gesetzliche Vorschriften über die Einlagerung und Verarbeitung von Zelluloid[12]).

Mechanisch-technische Eigenschaften: Zelluloid ist ein sehr elastischer, in der Kälte wenig biegsamer, schwer zerreißbarer Stoff. Gegen Druck, Stoß, Schlag und Reibung ist es sehr unempfindlich. Auch bei heftiger mechanischer Inanspruchnahme tritt keine Zersetzung oder gar Explosion ein. Kompressions-, Zug-, Abnutzungs-, Durchlochungs-, Festigkeits- und Elastizitätsversuche beschreiben Masselon, Roberts und Cillard[13]). Das Verhalten von Zelluloidbändern ist dadurch gekennzeichnet, daß das erträgliche Zugmaximum ohne größere Deformation rasch erreicht wird, daß dann meist an einer Stelle eine Einschnürung eintritt und die Gesamtbeanspruchung geringer wird, bis zum Bruch.

Die *Härte* des Zelluloids ist etwa 2[14]); bei der Bearbeitung verhält es sich etwa wie Eschenholz.

Optische und elektrische Eigenschaften: Die Farbe des Rohzelluloids ist hellgrau. In geringen Dicken ist Zelluloid durchscheinend; beim Erwärmen auf 125—130° geht die Transparenz verloren. Gegen Belichtung ist es beständig; weder Sonnenlicht noch elektrisches Bogenlicht verändern es, wenn man die Wärmewirkung der Strahlen ausschaltet. Zelluloid zeigt Doppelbrechung[15]). Die akzidentelle, durch Spannungen hervorgerufene Doppelbrechung weicht von der normalen akzidentellen Doppelbrechung in Gelatine, Glas usw. ab; sie ist bei vorübergehender Deformation eine andere wie bei dauernder, und zwar im ersten Fall positiv mit normaler Dispersion, im zweiten Fall negativ mit auffallend starker Dispersion. Die Änderung des Vorzeichens der Doppelbrechung beim Erwärmen von anisotropen Zelluloidstreifen bis zum Schmelzpunkt des Kampfers ist so zu erklären, daß dann nur die Doppelbrechung der reinen Nitrozellulose zur Wirkung kommt.

Zelluloid ist ein schlechter Leiter der Elektrizität[16]). Gegen den elektrischen Strom oder Funken ist es sehr indifferent. Beispielsweise können Platten von einigen Zehntel mm Dicke vom Funken durchschlagen werden, ohne daß Zersetzung oder Entzündung eintritt. Explosionen infolge von elektrischen Wirkungen sind nicht beobachtet worden. Bei starkem Reiben wird Zelluloid kräftig elektrisch, ebenso bei starkem Pressen oder Überblasen von Luft[17]).

Der charakteristische Geruch, der besonders beim Reiben auftritt, rührt vom Kampfer her. Er läßt mit der Zeit nach.

Chemisches Verhalten: Zelluloid vermag beträchtliche Mengen von Gasen zu absorbieren, und zwar Wasserstoff und Luft in geringerem Maße als Kohlendioxyd[18]). In kaltem und heißem Wasser ist es fast unlöslich; bei längerem Liegen, besonders in heißem Wasser, wird allerdings etwas Kampfer herausgelöst. Da Zelluloid bis zu 7% Feuchtigkeit aufnehmen kann, verändert es sich auch bei Feuchtigkeitsänderungen der Atmosphäre. — Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, sind in mittleren Konzentrationen in der Kälte ohne Einfluß. Bei längerer Berührung, zumal in der Wärme, lösen es die Säuren unter Braunfärbung, besonders wenn dünne Platten vorliegen. Von konz. anorganischen Säuren wird Zelluloid unter ziemlich rascher Zerstörung gelöst, während es verdünnten Säuren längere Zeit widersteht. (Man verwendet daher Zelluloid als Material für Akkumulatorenkästen; hierbei findet allerdings allmählich Verseifung der Nitrozellulose statt, und die abgespaltene Salpetersäure wirkt schließlich zerstörend auf die Bleielektroden.) — Alkalien greifen

in der Kälte nur wenig an, mehr in der Wärme. Ammoniak und Pyridin machen Zelluloid spröde, gelb und undurchsichtig und verändern sein Gefüge. Warme Ätznatronlösungen verseifen rasch; der Kampfer bleibt hierbei teils in Lösung, teils geht er mit dem Wasserdampf fort. — In organischen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure) löst sich Zelluloid; mit Wasser werden aus den Lösungen die Komponenten wieder ausgefällt. — Reiner kalter Äthylalkohol wirkt nur langsam ein, 96%iger wirkt quellend. Ein Gemisch von Alkohol und Äther löst. Andere Lösungsmittel: Azeton, Amylalkohol, Amylazetat, Essigäther, Methylalkohol, Methylazetat usw., ferner Gemische von Alkoholen mit Benzol, Benzin, Xylol usw. Gute technische Lösungsmittel sind Kampferspiritus (10 T. Kampfer, 100 T. Alkohol) und „Speziallösungsmittel". Den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Viskosität von Zelluloidlösungen und den Zusammenhang zwischen der Viskosität der Lösungen und der Brüchigkeit des festen Zelluloids behandelt H. Schwarz[19]).

Untersuchung des Zelluloids: Festigkeit und Dehnbarkeit werden bestimmt mit Schoppers „Festigkeitsprüfer" mit Hand-, Wasser- oder mechanischem Antrieb und selbsttätigem Schaulinienzeichner zur Belastung und Dehnung (Lieferant: Louis Schopper, Leipzig). Den Widerstand gegen Zerknittern (wichtig für die Prüfung von Films!) ermittelt man mit dem Schopperschen „Falzer", bei dem die in ein geschlitztes Blech eingelegten Probestreifen durch Hin- und Herbewegen des Blechs wiederholt bis zum Bruch gefalzt werden. Zur Prüfung des mechanisch-physikalischen Verhaltens[20]) wird ferner das „Dynamometer" von P. Breuil und das „Elastodurometer" empfohlen. Mit dem letztgenannten Apparat mißt man zur Ermittlung der Elastizität die Höhe, bis zu der eine auf das zu untersuchende Material fallende Stahlkugel zurückspringt, und zur Bestimmung der Härte das Eindringen einer Stahlspitze, die langsam durch den Druck einer Feder in das Material eingetrieben wird, und die entsprechende Kraft.

Zur *Prüfung auf Wärmebeständigkeit*[7]) erhitzt man zerkleinerte Proben zunächst 3 Tage in einem Thermostaten auf 110° und stellt hierauf nach je 8stündiger weiterer Erhitzung den Gewichtsverlust fest. Der Thermostat hat zweckmäßig Doppelwandung für die Heizflüssigkeit, ein drehbares Gestell im Inneren zur Aufnahme der Proben und ein Schauloch in der Doppelwandung. Nach Will kann man bei Anwendung dieser Methode folgende drei Gruppen von Zelluloid unterscheiden: 1. Zelluloid, das schon nach wenigen Minuten abbrennt, 2. Zelluloid, das die Erwärmung tagelang aushält, ohne abzubrennen, aber im übrigen größere Gewichtsverluste erleidet, 3. Zelluloid, das die andauernde Erwärmung ohne abzubrennen und ohne außergewöhnlichen Gewichtsverlust aushält. Zelluloidsorten der letztgenannten Gruppe sind einwandfrei, wenn sie gleichmäßig und nur schwach ansteigende Zersetzungskurven zeigen; ist die Geschwindigkeit, mit der die Zersetzung fortschreitet, nicht gleichförmig, so liegt ein Material vor, das unter den gewöhnlichen Bedingungen der Praxis sich ebenfalls bewährt und höchstens unter anormalen Verhältnissen keine absolute Sicherheit gegen Temperatursteigerungen bieten könnte. Der „Verpuffungspunkt" liegt bei Gruppe 1 und 2 bei 120—150°, bei Gruppe 3 bei 170—180°.

Zur *Bestimmung des Verpuffungspunktes* wird 0,1 g zerkleinertes Zelluloid in einem starkwandigen, leicht verkorkten Reagenzglas in ein zuvor auf 100° erhitztes Ölbad gebracht, und mittels auf- und abbewegten Rührers die Temperatur des Bades gleichförmig gehalten. Man erhitzt langsam und regelmäßig weiter, derart, daß die Temperatur in jeder Minute um 5° steigt, bis Verpuffung erfolgt. Die betr. Temperatur wird notiert. Als Grenzwert für noch hinreichend wärmebeständiges Zelluloid kann die Temperatur von etwa 160° angesehen werden.

Eine Methode, die auch den *Einfluß der strahlenden Wärme* (z. B. bei Beleuchtungskörpern) berücksichtigt, besteht darin, daß man die zu prüfenden Zelluloidstückchen (je einige cg) auf dunklem Untergrund im Abstand von einigen cm in einer umgekehrten, abgedeckten Glasglocke kranzförmig um eine 35kerzige Glühlampe herumlegt und die dann eintretenden Veränderungen beobachtet, insbesondere den Zeitpunkt, in dem das Zelluloid abraucht. Gute Proben halten die Prüfung 1 Stunde und länger aus, ohne abzurauchen.

Die *chemische Analyse* des Zelluloids[21]) erstreckt sich auf die Bestimmung des Kampfers und seiner Ersatzprodukte, der Nitrozellulose und der Farb- und Füllstoffe. Nach Dubowitz verfährt man folgendermaßen: 2 g fein geriebenes Zelluloid werden mit 100 ccm Azeton geschüttelt, bis alles außer den Mineralstoffen gelöst ist, und die Lösung wird auf 150 ccm ergänzt. Zur Bestimmung des Kampfers werden 50 ccm mit 25 ccm einer 8%igen Salmiaklösung durchgeschüttelt, der Niederschlag wird auf einem Goochtiegel gesammelt, vom Kampfer durch Waschen mit einem

Gemisch gleicher Teile Azeton und 8%iger Salmiaklösung befreit, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ist A das Gewicht des abgewogenen Zelluloids, und a das des Niederschlags, so ist der Kampfergehalt (%) = 100/A (A — 3a).

Zur *Ermittlung des Aschengehaltes* wird der zwecks Verhütung des Verpuffens mit etwas Paraffin gemischte und zusammengeschmolzene Niederschlag entzündet und schwach ausgeglüht. Ist das Gewicht der Asche c, so ist: Nitrozellulose = 3 (a — c); Nitrozellulose % = 300/A (a — c); Asche % = 100 — (Kampfer % + Nitrozellulose %). Die lösliche Nitrozellulose wird bestimmt, indem man die beiseite gestellten 100 ccm Lösung mit Salmiaklösung versetzt; der Niederschlag wird nach Anfeuchten mit absolutem Alkohol mit 50 ccm absolutem Alkohol geschüttelt, ½ Stunde stehen gelassen, mit 100 ccm Äther versetzt, unter mehrmaligem Aufschütteln wieder 12 Stunden stehen gelassen und im Platintiegel eingedunstet; zurück bleibt die lösliche Nitrozellulose.

Zur *Abtrennung des Kampfers und seiner Substituenten* kann man auch das fein geschabte Zelluloid im Soxhletapparat mit Äther extrahieren und die ätherische Lösung des Kampfers eindunsten. Um den Kampfer von seinen Ersatzstoffen zu trennen, wird der Rückstand mit warmem Wasser behandelt, worin sich viele Ersatzmittel lösen, während Kampfer ungelöst bleibt. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem Kampfergewicht gibt das Gewicht der Ersatzstoffe, die man durch fraktionierte Kristallisation trennen und durch Schmelzpunktsbestimmung identifizieren kann. Besser verfährt man in der Weise, daß man das Zelluloidpulver mit einer 25%igen wäßrigen Lösung von Natronlauge erhitzt und den mit Wasserdampf übergehenden Kampfer in einer mit dem Kolben verbundenen, gekühlten Retorte sammelt[22]). Zur Bestimmung des Kampfers bedient man sich entweder der von Utz vorgeschlagenen Refraktometermethode oder des Foersterschen Polarimeterverfahrens. Nach der ersteren Methode wird mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer die Brechung einer Lösung des durch Extraktion mit Petroläther erhaltenen Kampfers in Methylalkohol ermittelt, nach dem zweiten Verfahren bestimmt man mittels Polarimeters die Drehung einer alkoholischen Lösung des durch Behandlung mit Natronlauge und Wasserdampfdestillation isolierten Kampfers[23]); mit Hilfe von Formeln läßt sich aus dem Brechungsvermögen oder aus der Drehung der Kampferlösungen ihr Kampfergehalt berechnen.

Der *Stickstoff* der Nitrozellulose wird mittels des Lungeschen Nitrometers ermittelt, indem man die vom Kampfer befreite Nitrozellulose in Schwefelsäure von 60° Bé löst.

Die *Verarbeitung des Zelluloids*, das gewöhnlich von den Fabriken in Form von mehr oder weniger dicken Platten, Stäben oder Röhren geliefert wird, geschieht entweder auf kaltem oder auf warmem Wege. Im ersten Fall stellt man aus dem Rohzelluloid mittels Sägen, Scheren und anderen Spezialwerkzeugen und -maschinen zunächst Stücke von gewünschter Größe her, die dann weiter mit Feilen, Formeisen u. dgl. zu Gegenständen verarbeitet, mit Schmirgel geschliffen und poliert werden. Beim Sägen muß man die Wärmeentwicklung durch Auftropfenlassen von Wasser verringern. Wichtiger ist die Verarbeitung des Zelluloids in der Wärme, bei der man es biegen und in Formen gießen kann. Schon beim Eintauchen in heißes Wasser wird Zelluloid so bildsam, daß man ihm durch mäßigen Druck jede gewünschte Form geben kann.

Um *Zelluloid zu verkleben*, werden die zu vereinigenden Ränder mit Azeton erweicht und dann zusammengepreßt. Als Klebemittel findet ferner Kollodium Verwendung. Auf Holz und Leder kann Zelluloid mit einer alkoholischen Lösung von Schellack und Kampfer aufgeklebt werden. Zum Verkitten von Zelluloid mit Eisen eignen sich Goudron, Braunkohlenpech, Asphalt oder mit elastisch machenden Zusätzen verschmolzenes Harz. Andere Kitte für Zelluloid und Metall bestehen aus Gips (65 T.), pulverförmigem Kalkhydrat (10 T.) und Hühnereiweiß (25 T.) oder aus Kasein, Kalkhydrat und Kaliwasserglas[24]).

Das *Polieren des Zelluloids* geschieht durch „Schwabbeln"[25]), mittels rotierender Polierscheiben mit zahlreichen Lagen Köpernesseltuch, die mit Papierscheiben abwechseln. Als Schleifmittel dient Bimsstein mit Wasser, Schleiföl oder Schmierseife. Besonderen Glanz erzielt man mit schwarzer Seife und Abreiben mit Walkererde. Nach dem „französischen Verfahren" schleift man an einem mit Sämischleder überzogenen Zylinder aus weichem Holz zunächst mit einer Paste von Bimssteinpulver und Öl, dann mit einem Gemisch von fein gepulverter Lindenkohle oder Tripel und Öl. Billige Zelluloidgegenstände werden in rotierenden Trommeln poliert, in denen man sie, mit dem Poliermittel und mit Spänen, Juteabfällen u. dgl. gemischt, langsam sich bewegen läßt. Ein weiteres Polierverfahren benutzt rotierende Roß-

haarpinsel. Hochglanzpolitur wird durch Anpressen des Zelluloids gegen spiegelblanke Metallbleche erzielt[26]). Glanzerzeugend wirkt ferner oberflächliches Anlösen (z. B. mit Eisessig, Gemischen von Essigsäure und Äther, Azeton und Äther[27]) usw.), oder Firnissen bzw. Lackieren mit Zelluloidlacken.

Das *Färben des Zelluloids* erfolgt entweder im Laufe der Fabrikation des Rohzelluloids oder nachträglich. Im ersten Falle werden der Rohmasse im Kalander Mineralfarben oder organische Farbstoffe zugesetzt. Die Mineralfarben kommen in Pulverform, mit wenig Alkohol angefeuchtet, zur Anwendung, die organischen Farbstoffe in Form von Lösungen in Alkohol, Kampferspiritus oder dgl. Durch Zusatz derartiger Farben zur Masse oder durch Einverleiben in das erwärmte Zelluloid durch Walzen stellt man sog. Imitationen her, Massen, die Horn, Elfenbein, Schildpatt, Korallen, Bernstein, Malachit, Lapislazuli usw. nachahmen[28]). Für die Herstellung von Elfenbeinimitation nimmt man z. B. Zinkweiß mit sehr wenig Zinnober und Krapplack, für Bernsteinimitation Zinkweiß mit Kadmiumgelb und gelben Anilinfarben; Schildpattimitation erhält man durch Zusammenwalzen einer braunen Schicht mit einer transparenten, künstliches Perlmutter durch Zugabe von Metallflittern oder Fischschuppen zu gefärbter, transparenter Masse.

Das *Färben oder Bemalen fertiger Zelluloidgegenstände* wird mit Lösungen der Farbstoffe in Alkohol oder anderen, mehr oder weniger tief eindringenden Lösungsmitteln vorgenommen (Essigäther, Essigsäure, Azeton, Essigsäureanhydrid). Einige Färbevorschriften seien hier mitgeteilt[29]):

Schwarz: Mit alkoholischen Lösungen schwarzer Farbstoffe oder durch Eintauchen in Sodalösung und nachfolgende Behandlung mit Silbernitratlösung.

Blau: Durch Behandeln mit Indigolösung in Schwefelsäure, die mit Pottasche neutralisiert wird, oder durch Eintauchen in Ferrichlorid-, dann in Ferrozyankaliumlösung.

Grün: Durch Eintauchen in eine Lösung von 2 T. Grünspan und 1 T. Salmiak.

Gelb: Durch Behandeln mit Bleinitratlösung, dann mit Kaliumchromatlösung; oder mit alkoholischen Auramin-, Chrysoidin- oder ähnlichen Farbstofflösungen.

Rot: Durch Eintauchen in schwach mit Salpetersäure angesäuertes Wasser und nachträgliche Behandlung mit ammoniakalischer Karminlösung.

Purpur: Durch Eintauchen in schwache Goldchloridlösung und Einwirkung starken Sonnenlichtes.

Braun: Mit Permanganatlösung oder einer alkoholischen Lösung von Bismarckbraun.

Als weitere *Dekorationsverfahren*[30]) seien noch folgende erwähnt:

Die *Prägung* (in Schwarz, Tinte oder Farbe), nach vorhergegangener Bearbeitung der Oberfläche mit dem Sandstrahlgebläse, Waschen mit Wasser, mit nachfolgender Behandlung mit Alkohol und Firnis und schließlich mit einer Lösung aus Leinöl, Kopallack und Lavendel- oder Terpentinöl;

Vergolden und Versilbern mittels Presse, entweder mit Farben, oder mit Lacken, oder mit Blattgold und Blattsilber, wobei als Klebemittel 8—10%ige Eiweißlösung angewandt wird;

Einlegen von *Metallornamenten*[31]), Metallpulvern, Steinen usw., durch Pressen in der Warme.

Die *Verwendung des Zelluloids* ist außerordentlich vielseitig:

Kämme werden hergestellt durch Aussägen der Platten, durch Ausstanzen oder durch Gießen[32]). Griffe für Stöcke und Schirme werden fabriziert durch Erweitern von in Formen eingelegten Zelluloidröhren mittels Einblasen von Wasserdampf oder Preßluft, oder durch Gießen in angewärmten Formen, oder durch Aufziehen von Röhren in erwärmtem Zustande auf Holzkerne. Büchsen, Bürstenbehälter und ähnliche Hohlkörper werden durch Formen einer Platte in einer Matrize mittels eines Durchschlages hergestellt. Puppen, Tiere und andere Spielwaren werden geblasen oder gegossen, Bälle aus Halbkugeln zusammengekittet, die durch Stanzen aus zwei Zelluloidblättern angefertigt werden. Knöpfe und Perlen werden gleichfalls ausgestanzt oder durch Zerschneiden von Stäben und nachfolgendes Pressen hergestellt. Weitere Einzelheiten s. [33]).

Als Ersatz für Glasplatten in der Photographie finden Plan- oder Steiffilms (für Kassetten) aus Zelluloid Verwendung, die aus Blöcken mittels mechanischer Hobelvorrichtungen geschnitten werden. Rollfilms werden ebenfalls gehobelt, oder, wie Kinofilms, gegossen. Zur Filmherstellung[34]) nach dem Gießverfahren verwendet man 15—20%ige Lösungen von Zelluloid; als Lösungsmittel kommen in Betracht: Gemische von Alkohol und Äther; Essigsäureamylester, Ameisensäureamylester[35]); Methylalkohol[36]); Eisessig, Ameisensäure und Alkohol[37]) u. a. m. Als Weichmachungsmittel werden den Lösungen zugesetzt: Amylalkohol und Amylazetat, Rizinusöl und andere Öle, Phenolester[38]) usw. Die filtrierten Lösungen werden entweder auf „Tische“ (Glastafeln) oder auf endlose Bänder ausgegossen, wobei

sich im ersten Fall über den Glasscheiben der mit einem Schlitz versehene Gießkörper bewegt, der die Gießmasse enthält, während im zweiten Falle der Gießer feststeht und die Gießunterlage sich bewegt. Neuerdings werden hauptsächlich langsam rotierende Gießzylinder oder Trommeln benutzt, auf deren Außen- oder Innenseite die flüssige Masse ausgegossen wird. Der durch Verdunsten des Lösungsmittels erstarrende Film wird von der Gießtrommel abgehoben, aufgerollt, geschnitten und weiter behandelt. Ein Nachteil der Zelluloidfilms ist ihre leichte Entzündlichkeit. Zusätze, welche die Films schwerer entzündbar und schwerer verbrennlich machen sollen, haben sich im allgemeinen nicht bewährt, da sie die übrigen guten Eigenschaften — Geschmeidigkeit, Festigkeit usw. — beeinträchtigen. Besseren Erfolg hat die Ersetzung der Nitrozellulose durch Azetylzellulose gehabt (vgl. 2).

Kunstleder[39]) wird hergestellt, indem man Papier oder Gewebe mit Lösungen von Zelluloid (oder Nitrozellulose), denen weichmachende Mittel und Farbstoffe zugesetzt werden, imprägniert. Die Lösungen werden meist mittels Zerteilers (Spreader) aufgetragen. Die gewünschte Narbung wird mit Hilfe von gravierten Walzen erzeugt, zwischen denen man die Stoffe nach dem Trocknen hindurchgehen läßt. Die so erhaltenen Ersatzmaterialien für Leder kommen unter verschiedenen Namen in den Handel: Pegamoid, Dermatoid (Hersteller: Dermatoidwerke Paul Meißner, Leipzig), Glorid, Granitol, Pluviusin, Grabiol, Loreid u. a. m. Sie finden Verwendung für Bucheinbände, imitierte Lederwaren, als Wandbekleidungen, Möbelüberzüge usw.

„Gummiwäsche" (besser: *Zelluloidwäsche*) wird aus einem meist mit Rizinusöl weichgemachten und mit Zinkweiß (nicht Bleiweiß) vermischten Zelluloid hergestellt. Die sog. zusammengesetzte Wäsche besteht aus zwei Zelluloidblättern und einem zwischen ihnen liegenden Webstoffblatt, die zusammengeklebt, gepreßt, geschliffen und poliert werden[40]). Auch durch Eintauchen gewöhnlicher Zeugwäsche in Zelluloidlack und nachheriges Trocknen wird „Dauerwäsche" fabriziert.

Zelluloidlacke: Lösungen des Zelluloids in Alkohol, Azeton, Essigäther, Amylazetat oder in Gemischen verschiedener Lösungsmittel, sind unter den verschiedensten Bezeichnungen im Handel (Zaponlack, Brassoline, Glanzlack, Krystalline, Tauchfluid, Viktorialack, ferner als Grundiermittel in der Malerei (Kronengrund und Perlgrund der Firma P. Jaeger, Stuttgart). Näheres siehe unter Firnisse und Lacke.

Von den zahlreichen Verwendungsgebieten des Zelluloids seien schließlich noch die folgenden angeführt: Haarnadeln, Messergriffe, Uhrblätter, künstliche Gebisse, Stempel, Klischees, Phonographenwalzen, Grammophonplatten[41]).

Zelluloidabfälle werden in der Rohzelluloidfabrikation als Zusatz zu frischem Material wieder verbraucht; sie finden ferner in der Lackfabrikation, bei der Kunstlederherstellung und in anderen Zweigen der Zelluloidindustrie wieder Verwendung. Vor der Verarbeitung müssen sie sortiert und gereinigt werden[42]).

Bezugsquellen: In Deutschland liefern folgende Firmen Zelluloid: Zelluloid-Fabrik Speyer, Kirrmeier & Scherer, Speyer; Dermatoid-Werke Paul Meißner, Leipzig; Deutsche Zelluloid-Fabrik, Leipzig-Schleussig; Düsseldorfer Zelluloidfabrik G. m. b. H. Lank a. Rh. (Post Uerdingen); Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.-G., Köln a. Rh.; Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik, Mannheim -Neckarau; G. C. Wagner, G. m. b. H., Taucha b. Leipzig.

Lieferanten für Spezialmaschinen und -apparate zur Verarbeitung des Zelluloids sind u. a.: Fritz Claußner, Nürnberg-Doos; Fritz Huck, Krefeld; Joh. Kleinewefers Söhne, Krefeld; Eisenwerk Gebr. Arndt G. m. b. H., Berlin N; Friedr. Krupp A.-G., Grusonwerk, Magdeburg-Buckau; Maschinenbau-A.-G. Golzern, Grimma.

Maschinen für Filmfabrikation liefern u. a.: Gandenbergersche Maschinenfabrik Georg Goebel, Darmstadt; Radebeuler Maschinenfabrik, Aug. Koebig, G. m. b. H., Radebeul b. Dresden.

Statistische Angaben: Die deutsche Jahreserzeugung von Zelluloid stellte sich vor dem Kriege auf 5—6 Mill. kg (Rohzelluloid) im Werte von etwa 27 Mill. M. Die Jahresweltproduktion betrug etwa 40 Mill. kg. Während des Krieges hat sich die Zelluloidindustrie namentlich in den außerdeutschen Ländern sehr entwickelt. (So soll sich die amerikanische Erzeugung auf 25 Mill. kg belaufen. Die französische Produktion, die vor dem Kriege infolge ungünstiger Zollverträge sehr unter dem deutschen Wettbewerb zu leiden hatte, beträgt jetzt rund 3¼ Mill. kg. Dann folgen Japan mit 2,6, England mit 1 Mill. kg.) Für die jetzige Zelluloiderzeugung Deutschlands fehlen Zahlenangaben; schätzungsweise beträgt sie 10 Mill. kg im Werte von etwa 40 Mill. M.[43])

Von dem in Deutschland hergestellten Rohzelluloid wurde vor dem Kriege etwa ein Drittel im Werte von 9½ Mill. M. ausgeführt. Außer den Rohzelluloidfabriken

gibt es in Deutschland etwa 170 Zelluloidwarenfabriken, die im Gegensatz zu den Großbetrieben der Rohzelluloidindustrie überwiegend Mittel- und Kleinbetriebe sind. Sie stellten um 1908 für rund 50 Mill. M. Waren her, von denen ungefähr ein Fünftel ausgeführt wurde; für 1913 ist der Wert der deutschen Zelluloidwarenproduktion auf etwa 120 Mill. M. eingeschätzt worden[44]). Die Aus- und Einfuhrstatistik Deutschlands und einiger anderer Länder gibt nachstehende Tabelle:

Land- und Warenbezeichnung		1909		1911		1913	
Deutschland:		dz	M.	dz	M.	dz	M.
Zellhorn u. ähnliche Stoffe, roh	Einfuhr	4 043	1 819 000	5 800	2 500 000	8 595	21 479 000
	Ausfuhr	18 035	816 000	28 000	12 150 000	31 374	26 437 000
Zelluloid m. bearbeit. Oberfläche od. in vorgearb. Stücken m. Ausnahme v. Elfenbein u. Schildpatt	Einfuhr	173	99 000	500	320 000	236	94 000
	Ausfuhr	4 153	2 180 000	7 000	3 500 000	5 395	2 180 000
Zelluloidwaren	Einfuhr	1 484	1 484 000	2 000	2 100 000	859	687 000
	Ausfuhr	11 047	8 860 000	17 000	11 700 000	27 653	21 297 000
Summe der Rohstoffe und Waren	Einfuhr	5 700	3 402 000	9 100	5 200 000	9 690	22 260 000
	Ausfuhr	33 235	19 200 000	53 000	57 750 000	64 422	49 914 000
Rußland:		Pud	Rubel	Pud	Rubel		
Rohzelluloid	Einfuhr	33 000	870 400	41 000	1 007 500	—	—
England:			Pfd. Sterl.		Pfd. Sterl.		
Celluloid, mica and other similiar ware	Einfuhr	—	306 503	—	480 000	—	—
	Ausfuhr	—	211 770	—	385 000	—	—
Österreich-Ungarn:		dz	K.	dz	K.		
Celluloid in Platten, Stäben oder Röhren, auch poliert u. unterlegt, nicht weiter verarbeitet	Einfuhr	9 151	4 346 000	13 000	6 000 000	—	—
	Ausfuhr	1 215	546 750	1 600	635 000	—	—
Frankreich:			Fr.		Fr.		
Celluloid brut en masses en plaques ou en feuilles	Einfuhr	1 714	942 700	1 745	971 500	—	—
	Ausfuhr	3 404	2 872 000	4 400	3 600 000	—	—
Vereinigte Staaten:			Doll.		Doll.		
Celluloid and manufactures of Celluloid	Einfuhr	—	587 859	—	650 000	—	—

Zusammenfassung: Überblickt man die über Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des Zelluloids mitgeteilten Angaben, so kann man zusammenfassend von diesem Kunststoff sagen, daß er infolge seiner leichten Bearbeitbarkeit, seiner Dauerhaftigkeit und seiner sonstigen guten Eigenschaften auf verschiedenen Gebieten eine wichtige Rolle als Ersatz für Horn und ähnliche Stoffe spielen kann. Insbesondere liegt seine Bedeutung darin, daß Zelluloid sich als gefälliger und billiger Rohstoff zur Herstellung zahlloser Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens eignet. Sieht man von der Berechtigung prinzipieller ästhetischer Einwände gegen Imitationen im allgemeinen ab, so erfüllt das Zelluloid wie kaum ein anderes Material alle Anforderungen, die das große Publikum an derartige Kunstprodukte stellt. Der Hauptnachteil des Zelluloids ist seine geringe Wärmebeständigkeit. Die hieraus erwachsenden Gefahren lassen sich zwar durch Aufklärung der Verbraucher, gesetzliche Überwachungsvorschriften in den Betrieben usw. auf ein Mindestmaß verringern, werden aber wohl nie ganz zu beseitigen sein, so daß auf manchem Sondergebiete, vor allem der Filmfabrikation, der völlige Ersatz des Zelluloids durch schwerer entzündliche Stoffe wie Azetylzellulose wohl nur noch eine Frage der Zeit ist. Auf zahlreichen anderen Gebieten wird aber das Zelluloid auch in Zukunft seine jetzige Bedeutung nicht verlieren.

Literatur:

A. Allgemeines:

Masselon, Roberts und Cillard. Übersetzt, bearbeitet und erweitert von Dr. Gustav Bonwitt, Das Zelluloid, seine Fabrikation, Verwendung und Ersatzprodukte, Berlin 1912. Fr. Böckmann, Das Zelluloid, Wien 1906. L. E. Andés, Zelluloid und seine Verarbeitung, Wien 1907. C. Piest, E. Stich und W. Vieweg, Das Zelluloid, Halle 1913. Margosches, Einiges über das Zelluloid, Dresden 1906. S. Feitler, Das Zelluloid und seine Ersatzstoffe, Wien 1912. W. Main, Le Celluloid et ses succédanés, Paris 1912.

Umfangreiche Abschnitte über Zelluloid enthalten folgende Werke:

Fr. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin und Wien 1916, Bd. III, S. 302—326: Zelluloid, von Richard Müller. — Ergänzungswerk zu Muspratts Enzyklopädischen Handbuch der Technischen Chemie, herausgegeben von B. Neumann, A. Binz und F. Hayduck, Braunschweig 1915, Bd. III, 1. Halbband S. 198—212: Zelluloid (Zellhorn), von Emil Heuser. O. Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, Stuttgart 1910 bis 1911, Bd. III, S. 50—57. C. Piest, Die Cellulose, ihre Verarbeitung und ihre chemischen Eigenschaften, Stuttgart 1910, S. 449—458. O. Lange, Chemisch-technische Vorschriften, Leipzig 1916, S. 449 bis 458. E. Ch. Worden, Nitrocellulose Industry, London 1911.

Folgende Fachzeitschriften bringen Aufsätze über Celluloid:

Die Celluloidindustrie, Beilage zur „Gummi-Zeitung", Berlin. Kunststoffe, München. Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, München. Le Caoutchouc et la Guttaperche, Paris.

B. Besondere Hinweise:

(Bei Verweisen auf oben angeführte Buchtitel wird nur der Verfasser [in eckigen Klammern] mit der betreffenden Seitenzahl genannt).

1. Kunststoffe **1**, 293 (1911); Z. angew. Ch. **1914, I**, 383; Chem. Ind. **38**, 98 (1915).
2. [Piest], 26.
3. [Ullmann], 303.
4. [Andés], 33.
5. Schall, Kunststoffe **5**, 287 (1915).
6. [Bonwitt], 457—478; [Ullmann], Bd. III, 264 u. 308.
7. Z. angew. Ch. **1906**, 1377—1386.
8. J. Gasbel. Wasservers. **45** (1902).
9. Z. angew. Ch. **1909**, 1831.
10. Gervais, Cell.-Ind. **1904**, 4. Normann, Chem. Ztg. **29**, 85 u. 203 (1905); ferner Chem. Ztg. **29** 94, 127, 128, 144, 165, 187, 188 (1905). Finzi, Gazz. chim. ital. **39**, I, 549—553; C. **1909 II**, 390. Stokes u. Weber, Technol. Paper Nr. 98 des U. S. A. Bureau of Standards.
11. Effenberger, Kunststoffe **1**, 21—22 (1911). Beutinger, Kunststoffe **1**, 10—12 (1911). Séguin, Bull. de l'inspection du travail **1904**, Nr. 3 u. 4.
12. Grundsätze für die gewerbepolizeiliche Überwachung der Betriebe zur Herstellung von Zelluloidwaren u. der Zelluloidlager, und Grundsätze für die an Zelluloidlager zu stellenden Ansprüche; vgl. [Bonwitt], 251ff.
13. [Bonwitt], 188.
14. Z. angew. Ch. **1914**, I, 2.
15. Ambronn, Ber. Sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. **63**, 249—257, 402—406; C. **1911**, II, 258—259, 1574—1575; Koll. Z. **9**, 147—153.
16. Thomas, J. Franklin Inst. **176**, 283 bis 301 (1913).
17. [Ullmann], 303.
18. Lefebure: Koll. Z. **14**, 258—261; Kunststoffe **6**, 122 (1916).
19. Koll. Z. **12**, 32—42 (1913).
20. [Bonwitt], 189—205.
21. Barthélemy, Kunststoffe **3**, 46—47, 353 (1913). Dubowitz, Chem. Z. **30**, 936 (1916).
22. [Bonwitt], 179ff.
23. Ber. chem. Ges. **23**, 2981—2989 (1890).
24. Techn. Rundsch. **21**, 145 (1915).
25. Kunststoffe **5**, 108 (1915); vgl. auch: W. Schmidt, Das Schleifen, Beizen u. Polieren des Holzes, Elfenbeins, Hornes ... des Bernsteins u. Zelluloids, herausg. von C. Marggraf, 8. Aufl., Leipzig 1908.
26. Kraemer und v. Elsberg, DRP. 285 349, v. 31. 10. 1912. Z. angew. Chem. **1915, 2**, 439.
27. Frz. Pat. 459 187. Kunststoffe **4**, 137 (1914).
28. [Bonwitt], 122ff.; [Ullmann], 318ff. Stich, Kunststoffe **3**, 286—289 u. 325 bis 328 (1913); vgl. ferner S. Lehner, Die Imitationen, Wien u. Leipzig 1909, S. 124ff.
29. [Bonwitt], 418ff.
30. [Bonwitt] 420ff. Zimmer, Kunststoffe **2**, 6—9 (1912). Heusch u. Paisseau, Frz. Pat. 471 581. Rev. gén. mat. col. **1916**, 34. Kunststoffe **7**, 239 (1917).
31. Elektrochem. Z. **23**, 143 (1916).
32. Hübener, Kunststoffe **3**, 281—86 und 303—308 (1913).
33. [Andés], 239ff.; vgl. auch: Lutter, Die Knopffabrikation, Wien u. Leipzig 1907; ferner Jaeckel, Kunststoffe **6**, 184 (1916).
34. Photogr. Ind. **1913**, 388, 424 u. 457; Cell.-Ind. **1913**, 155, 165 u. 171; Kunststoffe **3**, 291—293 (1913); **4**, 343—344 (1914).
35. DRP. 53 078.
36. DRP. 59 267.
37. DRP. 114 278.
38. DRP. 277 263.
39. [Andés], 176. Z. angew. Ch. **1899**, 53. Wallner, Chem. Z. **1910**, 22. Kausch, Kunststoffe **1**, 1—3 (1911), 25—28, 51—54. Durst, Kunststoffe **2**, 101—104, 124—127 (1912). Börner, Kunststoffe **2**, 183—187 (1912). Andés, Kunststoffe **9**, 197—204ff. (1919). Schall, Kunststoffe **9**, 141—143ff. (1919).
40. Arns, Kunststoffe **4**, 201—03, 224—27, 243—47 (1914).
41. Reko, Kunststoffe **4**, 261—63 (1914).

42. Cell.-Ind. **17**, 69—70. Parkert, Kunststoffe **8**, 61—62 (1918).
43. [Bonwitt], 428—30; Cell.-Ind. **1909**, 17; Kunststoffe **3**, 77—78 (1913); **5**, 193—195 (1915); vgl. auch G. Müller, Die chemische Industrie, Leipzig 1909, S. 280 bis 282, sowie J. Ertel, Die volkswirtschaftliche Bedeutung der technischen Entwicklung der Celluloidindustrie, Leipzig 1909.
44. [Ullmann], 326.

2. Zelluloseazetat, Azetylzellulose, franz.: acétate de cellulose; engl.: acetate of cellulose, ist der Essigsäureester der Zellulose (bzw. Hydrozellulose).

Je nach den *Darstellungsbedingungen* werden chemisch und physikalisch voneinander verschiedene Azetylzellulosen erhalten. Man kann z. B. Zellulose (oder Hydrozellulose) mit Azetylchlorid und einer die hierbei freiwerdende Salzsäure bindenden Substanz, wie Zink- oder Magnesiumazetat, Pyridin oder dgl., behandeln, oder man kann — was zur Zeit der einzig brauchbare technische Weg der Darstellung ist — auf Zellulose Essigsäureanhydrid in geeigneten Lösungsmitteln in Gegenwart eines Katalysators einwirken lassen. Als Lösungsmittel dient im allgemeinen Essigsäure (Eisessig), als Katalysator Schwefelsäure. (Andere in der Patentliteratur vorgeschlagene Katalysatoren sind z. B.: Salzsäure, Chlor, Brom, Jod, Phosphorsäure, Chlorzink, Chlorsulfonsäure, Sulfoessigsäure.) Als Ausgangsmaterial wird meist Baumwolle in Form von Linters verwendet. Die bei der Azetylierung in Lösung gehende Azetylzellulose wird durch Wasser oder andere Fällungsmittel ausgefällt, säurefrei gewaschen und getrocknet.

Zusammensetzung: Mit Chlorzink als Katalysator werden reine Triazetate mit 62,5% Essigsäure erhalten. Die mit Schwefelsäure oder Sulfaten hergestellten Azetylzellulosen enthalten stets weniger Essigsäure und dafür Schwefelsäure in Form von Sulfoazetaten[1]). Bei der Azetylierung findet eine Verkleinerung des Zellulosemolekuls statt; geht dieser Abbau (infolge zu hoher Temperaturen oder zu langer Reaktionsdauer) zu weit, so werden technisch minderwertige Produkte erhalten. Reine Azetylzellulose kann bis zu 3% Wasser enthalten, das durch Erhitzen auf 100° oder durch Trocknen über Schwefelsäure leicht entfernbar ist.

Für die wissenschaftliche und technische Klassifizierung der Azetylzellulosen ist ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wichtig. Man unterscheidet chloroformlösliche Azetylzellulosen (hochmolekulare Primärazetate) und azetonlösliche Azetylzellulosen (Sekundärazetate), die aus den Primärazetaten durch teilweise Verseifung, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure, 95%iger Essigsäure, Phenolen, Anilin usw. entstehen und weniger Essigsäure (50,9—57,6%) sowie fast keine Schwefelsäure enthalten. Diese azetonlöslichen Zelluloseazetate, die sehr viskose Lösungen und technisch brauchbare Films liefern, sind zu unterscheiden von den Azetylzellulosen mit unechter Azetonlöslichkeit, die bei zu langer Dauer der Azetylierung entstehen und technisch wertlos sind.

„Cellit“ (Zellit) ist der Name einer von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer hergestellten azetonlöslichen (und essigesterlöslichen) Azetylzellulose.

„Cellon“ (Zellon) wird eine nach dem Verfahren von Eichengrün[2]) von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. fabrizierte zelluloidartige Masse genannt, die durch Gelatinieren von Lösungen von azetonlöslicher Azetylzellulose in Gemischen von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen (z. B. Alkohol und Benzol) erhalten wird. Ein analoges französisches Produkt heißt „Sicoid“.

Wird die Azetylzellulose nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden, so bildet sie undurchsichtige, strukturlose bröckelige bis pulverige Massen. Läßt man Lösungen dieses Materials in geeigneten Lösungsmitteln verdunsten, so werden durchsichtige Films oder Platten erhalten. Nach gewissen Verfahren[3]) — Azetylierung in Gegenwart indifferenter Nichtlösungsmittel — können auch Azetylzellulosen erhalten werden, welche die Struktur der Baumwolle zeigen.

Das *spez. Gewicht* von sog. hartem Zellon beträgt 1,35.

Im *thermischen Verhalten* unterscheiden sich die Azetylzellulose und die daraus hergestellten plastischen Massen vorteilhaft von der Nitrozellulose und dem Zelluloid durch ihre Ungefährlichkeit beim Erhitzen und Entzünden. Reine Zellulosetriazetate sind bis 250° fest. Bei einem Gehalt von mehr als 0,5% gebundener Schwefelsäure tritt gewöhnlich oberhalb 100° Bräunung und bei 200—250° Schmelzen ein. Essigsäureärmere reine Azetate schmelzen unterhalb 250°, Schwefelsäure enthaltende schon zwischen 150 und 200°. Die Schmelzpunkte sind unscharf[4]).

Das gewöhnliche Zellon wird bei etwa 80° biegsam. In siedendem Wasser wird es gummiartig elastisch, so daß es dann leicht in jede gewünschte Form übergeführt werden kann. Hartzellon beginnt bei einer Plattenstärke von 0,2 mm bei 110°, bei einer Plattenstärke von 0,5 mm bei 125°

weich zu werden. Nach dem Erkalten zeigt sich keine Veränderung. Bei 180° wird die Masse knetbar-weich, ohne sich im übrigen zu verändern. Als Schmelzpunkt von Hartzellon wird 194° angegeben [5]).

Die *Brennbarkeit* des Zellons ist außerordentlich gering. Manche Sorten brennen überhaupt nicht, andere nehmen an der Berührungsstelle die Flamme an; das geschmolzene Zellon tropft ab und die Flamme erlischt.

Mechanisch-technische Eigenschaften: Eine Festigkeitsprüfung des Materialprüfungsamtes ergab für normales transparente: Zellon von 0,75 mm Dicke folgende Wertes Festigkeit = 286,6 kg/qcm; Dehnung = 55%; Reißlänge 2125 m [6]).

Zellon läßt sich durch Schneiden, Sägen, Drehen, Fräsen usw. leicht bearbeiten. Die Abnutzung der Werkzeuge ist hierbei sehr gering.

Die *Festigkeit* und *Elastizität* von Azetylzellulosefilms hängt von der Molekulargröße des gelösten Zelluloseazetats ab. Beide Eigenschaften stehen daher in engem Zusammenhang mit der Viskosität der Lösungen. Je weiter abgebaut eine Azetylzellulose ist, um so geringer ist die Elastizität des Films und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Falten. Die Viskosität der Lösungen von Azetylzellulosen, die technisch brauchbare Films geben, variiert innerhalb weiter Grenzen; nach Ost [7]) kann sie um den 10—20fachen Betrag schwanken.

Die *Haltbarkeit* reiner Zellulosetriazetate in Pulver- oder Filmform ist fast unbegrenzt. Von kochendem Wasser werden sie nicht angegriffen. Dasselbe gilt auch für Azetate mit sehr wenig gebundener Schwefelsäure. Dagegen spalten die sulfoazetathaltigen Ester mit kochendem Wasser Schwefelsäure und Essigsäure ab. Azetylzellulosen, die viel Sulfoazetat enthalten, werden schon beim trockenen Aufbewahren teilweise verseift, indem sie Essigsäure abgeben.

Wasserbeständigkeit: Während die chloroformlöslichen Azetylzellulosen durchaus wasserbeständig sind, ist die Wasserbeständigkeit der azetonlöslichen Azetylzellulosen geringer, und die der alkohollöslichen sehr gering. Lösungen von azetonlöslicher Azetylzellulose in Azeton, die an feuchter Luft verdunsten, geben infolge Aufnahme von Feuchtigkeit getrübte Films, während die Films von chloroformlöslichen Films glasklar sind.

Gegen Licht ist Azetylzellulose beständig. Zellonscheiben bleiben, im Gegensatz zu den allmählich gelb werdenden Zelluloidscheiben, im Sonnenlicht unverändert.

Über die *Doppelbrechung* von Azetylzellulosefäden berichtet Herzog [8]) gelegentlich einer Untersuchung des optischen Verhaltens von Kunstseidefäden.

Lösungen normaler Triazetate in Chloroform zeigen ein spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = — 20 bis — 23°. Bei Verkleinerung des Moleküls und teilweiser Verseifung nimmt die Linksdrehung ab und geht schließlich in Rechtsdrehung über [9]).

Die *Dielektrizitätskonstante* der Azetylzellulose ist nach Campbell [10]) bei lufttrockenem Material 4,7, bei getrocknetem 3,9 (Luft = 1). Die Dielektrizitätskonstante harter Zellonsorten ist annähernd so groß wie die des Hartgummis; sie verhält sich zu den entsprechenden Konstanten des Schellacks und Paraffins wie 4,7 : 2,8 : 1,7—2,3 [11]).

Der *Isolationswiderstand* beträgt bei weichen Zellonsorten etwa 1200—5000 Megohm/cm, bei Hartzellon mehr (21000—26000 Megohm/cm). Die Durchschlagspannung liegt zwischen 8,9 und 34 KV/mm. Die Prüfung des Isolationsvermögens von Hartzellon ergab [12]) für die Durchschlagsfestigkeit bei einer Plattenstärke von

0,2 mm	durchschnittlich	13200 V,
0,25 „	„	15800 V,
0,35 „	„	22000 V,
0,45 „	„	25000 V,
1,0 „	„	26000 V,
1,3 „	„	31000 V,
2,0 „		35000 V.

Chemisches Verhalten: Gegen Wasser ist Azetylzellulose, wie schon erwähnt, sehr beständig. Beispielsweise übertrifft Kunstseide aus Zelluloseazetat alle anderen Kunstseiden in Beziehung auf Wasserbeständigkeit [13]). Ein Hauptvorzug des Zellons und der Azetylzelluloselacke ist ihre Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, Öle, Fette, Alkohol, Petroleum, Benzin u. dgl.

Auch gegen wäßrige Lösungen von Alkalien ist Azetylzellulose einigermaßen beständig. Alkoholisches Kali verseift aber schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen; Films behalten hierbei ihre Form bei. Bei der heißen Verseifung wird neben Essigsäure auch Ameisensäure gebildet [14]). Nach Schwalbe [15]) erfordert kalte 25%ige Kalilauge zur vollständigen Verseifung 1—3 Tage; nach Woodbridge [16]) verseift Natriumäthylat in 16 Stunden. In stark gequollenem Zustand (z. B. nach Erwärmen mit Alkohol) wird Azetylzellulose auch durch verdünnte Alkalien in der Kälte rasch und vollständig verseift [17]).

Mineralsäuren verseifen leicht in 10%iger wäßriger Lösung bei 20°, in 1%iger Lösung bei 100°. Durch teilweise Verseifung („Hydratisieren") essigsäurearmer und schwefelsäurereicher Primärazetate mit wenig säurehaltigem Wasser, das man in das

Azetylierungsgemisch einrührt, entstehen azetonlösliche Azetylzellulosen[4]). Bereits erwähnt wurde die gleichfalls zu azetonlöslichen Produkten führende teilweise Verseifung mittels Bisulfaten, Methylaminsulfat, Essigsäure u. a. m.[17]).

Zellon wird nach Bültemann von Akkumulatorensäure nur unmerklich verändert[18]).

Löslichkeit[19]): Die „chloroformlöslichen" Triazetate lösen sich außer in Chloroform noch in folgenden Lösungsmitteln: Azetylentetrachlorid, Ameisensäure, Eisessig, Nitrobenzol, Dichlorhydrin, Epichlorhydrin, Pyridin, Anilin, Nitromethan, Diazetonalkohol, Äthylenchlorhydrin, Azetochlorhydrin usw., ferner in Estern hydrierter Phenole und Zyklopentanole, Gemischen von Phenolen mit Trichloräthylen oder Perchloräthylen, alkoholischen oder wäßrigen Lösungen von Chlorzink, Rhodanammonium und gewissen anderen Salzen. Sie sind nicht oder nur teilweise löslich in Alkoholen, Azeton, Essigäther, Benzol, Benzin, Dichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Amylazetat, Äther. Die Lösungen in Chloroform, Azetylentetrachlorid usw. können mit etwas Alkohol oder anderen Nichtlösungsmitteln versetzt werden, ohne Ausfällung zu erleiden; größere Überschüsse der letzteren (10—15%) bewirken dagegen teilweise oder vollständige Ausfällung.

Die „azetonlöslichen" Azetylzellulosen sind in Chloroform in der Kälte nur schwer löslich, in Azetylentetrachlorid nicht löslich, aber quellbar. In den meisten übrigen Lösungsmitteln der Triazetate (Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin usw.) sind die azetonlöslichen Zelluloseazetate ebenfalls löslich, ebenso wie sie in den Fällungsmitteln der Triazetate auch unlöslich sind. Sie lösen sich ferner in Ameisensäureestern, z. T. in Fettsäureestern, in Mischungen von Alkohol und Benzol, in Alkohol-Wassergemischen in der Wärme, in Gemischen von Alkohol und Dichloräthylen, Alkohol und Azetylentetrachlorid, wie überhaupt oft in Mischungen von zwei Nichtlösungsmitteln (Alkoholen und Kohlenwasserstoffen)[20]).

Da die Löslichkeitsverhältnisse der Azetylzellulosen bzw. -hydrozellulosen in hohem Maße von dem Grade der Hydrolysierung des Zellulosemolekuls abhängig sind, kommt man bei weitgehendem Abbau auch zu Azetylierungsstufen, die Löslichkeit in verdünnter Essigsäure, in verdünntem Alkohol oder gar in Wasser zeigen. In diesen Fällen handelt es sich aber schon um Substanzen, die den Dextrinen nahestehen.

Technisch wichtige Lösungsmittel sind vor allem Azetylentetrachlorid (Sdp. 147°) und Azeton (Sdp. 56°).

Mit Kampferersatzmitteln gibt azetonlösliche Azetylzellulose zähe und feste plastische Massen. Von den zahlreichen Zusätzen, die bei der Herstellung von plastischen Massen, Films und Überzügen als weichmachende Mittel vorgeschlagen worden sind, seien u. a. erwähnt: Triphenylphosphat und andere Phenolphosphorsäureester, Harnstoff, Toluolsulfamid, Phenole, Mannol, Chloralhydrat. Bei Anwendung von Tetrachloräthan als Lösungsmittel für die Darstellung plastischer Massen bleiben etwa 13% dieser Substanz dauernd in der Masse zurück.

Die *Quellung* der Azetylzellulose, insbesondere die damit verbundene Gewichtszunahme und Volumvergrößerung, ist von Eberstadt genauer untersucht worden[21]). Quellungsflüssigkeiten sind z. B. Salzsäure (1,19), verdünnte Essigsäure, verdünnter Alkohol, verdünntes Azeton, Pyridin, Anilin.

Durch die Quellung wird die Verseifbarkeit und die Färbbarkeit bedeutend erhöht. Azetylzellulose und die daraus hergestellten Produkte (vor allem Kunstseide) nehmen Farbstoffe aus wäßrigen Lösungen nicht direkt auf. Zum Färben ist also stets eine Vorbehandlung mit quellenden Flüssigkeiten erforderlich[22]).

Zum Polieren von Azetylzelluloseflächen[23]) wird im DRP. 29703 (1915) vorgeschlagen, die mattgeschliffenen Flächen mit Riemenleder oder mit Holzstoff zu behandeln. Im ersten Fall wird ein mehr wachsartiger Glanz, im anderen Falle völliger Hochglanz erzielt. Dieser Glanz ist gegen Chemikalien und Seifenlösungen beständig.

Für die Untersuchung der Zelluloseazetate[24]) kommen folgende Bestimmungen in Betracht: 1. Ermittlung des Essigsäuregehaltes (der Zahl der Azetylgruppen) durch Titration der bei der Verseifung gebildeten Essigsäure, 2. Bestimmung des Reduktionsvermögens der abgeschiedenen Hydrozellulose (der „Kupferzahl"). Bei der sauren Verseifung nach Ost[25]) läßt man die Azetylzellulose bis zur Auflösung und vollständigen Verseifung in kalter Schwefelsäure (1 : 1) stehen und destilliert die mit Wasser verdünnte Lösung im Dampfstrom; das Destillat wird mit $^1/_5$ n. Barytwasser und Phenolphthalein als Indikator titriert. Die alkalische Verseifung erfolgt nach Schwalbe[26]) in der Weise, daß man die Azetylzellulose mit 25%iger Kalilauge behandelt, nach etwa 2tägigem Stehenlassen mit Wasser verdünnt und mit konz. Schwefelsäure neutralisiert; der hierbei gebildete Niederschlag wird zur Bestimmung des Re-

duktionsvermögens verwendet (mit Hilfe alkalischer kochender Kupferlösung), das Filtrat wird mit konz. Schwefelsäure angesäuert und im Dampfstrom destilliert. Die Ermittlung der Azetyl- und Kupferzahlen erfordert genaues Einhalten der von den angeführten Autoren gegebenen Vorschriften[27]). Für die technische Untersuchung der Azetylzellulosen besitzen größere Bedeutung die nach den üblichen Verfahren (z. B. mit dem Ostwaldschen Viskosimeter) erfolgende Messung der Viskosität der Lösungen und die Prüfung der Festigkeit, Elastizität usw. der aus den Lösungen durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels erhaltenen Films (vgl. Zelluloid).

Verwendung der Azetylzellulosen: Von den plastischen Massen, die aus Azetylzellulose hergestellt werden, hat sich vor allem das Zellon weite Anwendungsgebiete erobert. Es wird in Form von Blöcken hergestellt, aus denen Tafeln von 0,12 bis 10 mm Dicke und darüber geschnitten werden können; ferner werden Stäbe und Röhren aus Zellon hergestellt. Handelssorten sind: Zellontransparent (glasklare Tafeln), Zellonschildpatt, Zellonweiß, Zellonschwarz und Buntes Zellon.

Transparentes Zellon ist ein geradezu idealer Glasersatz. Es ist unempfindlich gegen Stoß und Schlag, splittert nicht, verfärbt sich nicht am Sonnenlicht, kann mit Messer oder Schere geschnitten werden, läßt sich durch Aufnageln, Nähen oder Aufkleben befestigen und durch Abwaschen mit Wasser und Seife oder durch leichtes Abreiben mit Paraffin (das gleichzeitig auch das Beschlagen der Scheiben verhindert) reinigen. Eine Tafel Zellontransparent in Stärke von 1 mm und im Format von 60 × 140 cm wiegt etwa 1 kg. Zellonscheiben finden hauptsächlich Anwendung bei Automobilen, Luftschiffen, Flugzeugen usw., ferner für Schutzbrillen, Signalanlagen, zur Bedeckung von Plakaten, Zifferblättern[28]). — Aus festem Zellon können ferner hergestellt werden: Gebrauchsgegenstände wie Kämme, Toilettegegenstände, Kinderpuppen, Dauerwäsche, Stützkorsetts bei Wirbelsäulenschwäche[29]), künstliche Gebisse[30]), Klischees[31]). — Azetylzelluloseplatten sind auch als Baustoff für Flugzeugflügel vorgeschlagen und auch versuchsweise benutzt worden[32]), um zu „unsichtbaren" Flugzeugen zu gelangen. Diese Versuche sind aber fehlgeschlagen. — Große Bedeutung haben dagegen Lösungen von Azetylzellulose für die Flugzeugtechnik erlangt[33]). Derartige Flugzeuglacke (z. B. Zellon-Emaillitlack), liefern, auf die Tragflächen aufgestrichen, einen emailleartigen Überzug von solcher Glätte, daß der Luftwiderstand dadurch wesentlich verringert wird. Diese Überzüge haben ferner den Vorzug, daß sie beständig gegen Wasser, Öle, Petroleum usw. sind und die Festigkeit der Bespannungsstoffe sehr erhöhen. Baumwollgewebe, deren Zerreißfestigkeit durch Gummierung kaum beeinflußt, durch Leinölimprägnierung sogar um 10% herabgesetzt wird, werden in Beziehung auf ihre Zerreißfestigkeit durch „Zellonierung" beträchtlich verbessert, wie die folgenden, von Quittner erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen:

Bezeichnung des Stoffes	Richtung des Zugs	Breite der Probe mm	Länge der Probe mm	Reißlast der Probe kg	Reißlast bez. auf 1 m Breite kg
roh	Kette	50	100	35,5	710
	Schuß	50	100	44,5	870
mit Cellon-Emaillit lackiert	Kette	50	100	52,5	1050
	Schuß	50	100	66,5	1330

Die Kontraktion, die beim Emaillitieren erfolgt, macht ungefähr 0,4% aus, was beim Aufspannen des Rohstoffs auf das Gerippe zu beachten ist. — Für die Imprägnierung von Ballonhüllen sind Azetylzelluloselacke zuerst 1910 benutzt worden. — Auf die übrigen zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten der Zellonlacke sei noch kurz hingewiesen. Diese Lacke werden durch Streichen mit dem Pinsel, Eintauchen, Aufgießen, Aufspachteln, Aufwalzen oder Aufspritzen verarbeitet, trocknen sehr rasch an (in 1—2 Stunden in der Kälte) und erhärten ohne Ofentrocknung in kürzester Zeit vollkommen. Zu beachten ist, daß Zellonschichten nicht gut auf Kautschuck, Hartgummi, Guttapercha, Ölfarbe, öligen oder fettigen Gegenständen und auf Eiweiß oder Leim enthaltenden Unterlagen haften. Mit Zelluloseazetatlacken (Zellonlack, Azetollack, Zellagollack) lassen sich Gegenstände aus Metall, Holz oder Stein überziehen, Stoffe imprägnieren, Lackleder und Kunstleder herstellen, wertvolle Dokumente oder Druckschriften konservieren[34])

usw. Besondere Erwähnung verdient noch die Verwendung der Azetylzellulose in der Elektrotechnik. Die Möglichkeit, die Zellonlösungen mit Farbstoffen, Glimmer, Asbest, Korkmehl u. dgl. mischen zu können, gestattet, die Eigenschaften dieser Lacke den verschiedensten Verwendungszwecken anzupassen. Man kann z. B. Hohlräume, Nuten, Leitungsdefekte in einer einzigen Operation mit Isoliermasse auskleiden und größere oder kleinere Flächen, die bisher mit Band umwickelt, mit Isolierleinen, Seide oder dgl. belegt oder gar eingekapselt werden mußten, in einfacher Weise mit einer Zellonschicht umgeben. Ohne mechanische Befestigung läßt sich z. B. bei der Zellonierung von Drahtspulen durch einfaches Eintauchen ein absolut fester, die einzelnen Drahtlagen oder Wicklungen fixierender Überzug erzeugen. Die weichen Zellonlacke eignen sich besonders zur Imprägnierung von Papier, Geweben, Umspinnungen, Wicklungen usw. Die normalen Zellon-Isolierlacke dienen zum Ersatz von Wicklungen, Umspinnungen, Isolierstoffen; dünnflüssigere Streichlacke schützen insbesondere Leitungsteile oder Maschinen und Einrichtungen, die durch Öl und Fett angegriffen werden, vor deren Einwirkung. Harte Zellonlacke, die hartgummiähnliche Überzüge liefern, finden zur Herstellung von Isolierschichten für hohe Spannung Verwendung. Für die Isolation von Eisenleitungen ist ein „Zellon-Eisenrostschutzlack" zu empfehlen, der sich durch festes Haften an blanken Metallteilen auszeichnet. Zellonverschlüsse haben sich als Ersatz für gußeiserne Freileitungsendverschlüsse gut bewährt[35]. Ein Merkblatt des Verbandes deutscher Elektrotechniker verweist besonders auf die Bedeutung der Isolierung mit Zellon beim Ersatz von Kupferleitungen durch Eisen oder Zink[36].

Zu Abdichtungszwecken bringt die Firma Stotz & Cie., Elektrizitätsgesellschaft m. b. H. in Mannheim-Neckarau ein als Rolle gewickeltes „Sigma-Zellon-Isolierband" in den Handel. Es liegt, mit einem geeigneten Lösungsmittel getränkt, in einer flachen Dose, aus der es in beliebiger Länge herausgezogen und abgerissen werden kann. Das Band verträgt Temperaturen bis zu 180°, ohne weich zu werden, und wird nach dem Trocknen nicht spröde oder rissig[37].

Die Schwerbrennbarkeit der Azetylzellulose macht sie zu einem vorzüglichen Material für Kinofilms. Während Zelluloidfilms u. U. durch die Strahlen einer Projektionslampe zur Entzündung gebracht werden können, bleiben Azetatfilms („Zellitfilm") unter gleichen Bedingungen unverändert. Bei intensivster Wärmekonzentrierung schmelzen sie höchstens zusammen. Fest gewickelte Azetatfilms lassen sich unter normalen Verhältnissen überhaupt nicht beeinflussen. Bei der absoluten Feuersicherheit der Azetatfilms ist die völlige Verdrängung der Zelluloidfilms durch solche aus Azetylzellulose nur noch eine Frage der Zeit[38].

Nach einem Verfahren von Eichengrün[39]) können photographische Emulsionen auf Unterlagen aus plastischen Massen, die aus Azetylzellulose und Kampferersatzmitteln bestehen, aufgetragen werden. Die Herstellung photographischer Emulsionen aus Azetylzellulose selbst bereitet infolge des geringen Tragvermögens der Azetylzellulosen für Halogensilber in der Praxis Schwierigkeiten[40].

Aus Azetylzellulose lassen sich ferner Folien für Phosphoreszenzschirme, wie sie in der Röntgentechnik verwendet werden, herstellen.

Zur Gewinnung von künstlicher Seide[41]) künstlichem Roßhaar[42]) und anderen Fäden kann man entweder Lösungen von Azetylzellulose in geeigneten Lösungsmitteln verspinnen und den aus der Düse austretenden Faden an der Luft erstarren lassen („Trockenspinnverfahren"), oder man läßt die Lösungen in Fällflüssigkeiten austreten („Naßspinnverfahren"), oder aber man verspinnt das bei der Azetylierung erhaltene viskose Reaktionsgemisch direkt, wobei die hydrolysierend wirkende Saure durch Zusatz basischer Stoffe abzustumpfen ist.

Baykogarn[43]) ist ein von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. hergestellter Faden, der mit einer mit Metallbronze versetzten Azetylzelluloselösung überzogen worden ist. Dieser Metallfaden eignet sich infolge seiner Biegsamkeit und Widerstandsfähigkeit besonders zur Herstellung von Möbelstoffen, Tressen, Litzen und Borden.

Sterilin[44]) (nach Colman; Bezugsquelle: Oskar Skaller, Berlin N 24, Johannisstr. 20/21) ist eine Lösung von Azetylzellulose mit weichmachenden und desinfizierenden Zusätzen, die, auf die Hände gegossen, in wenigen Sekunden zu einem elastischen Überzug erstarrt. Als Ersatz für Gummihandschuhe findet es in der Chirurgie Verwendung, ferner in Industriebetrieben zum Schutz gegen ätzende und giftige Stoffe.

Bezugsquellen: Folgende Firmen befassen sich mit der Herstellung von Azetylzellulose oder Produkten daraus:

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation Berlin; Chemische Fabrik von Heyden,

Radebeul b. Dresden; Zellonwerke Dr. Arthur Eichengrün, Chemische Fabrik, Charlottenburg; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen; Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin; Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.; Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.-G., Köln a. Rh.; Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M.

Volkswirtschaftlich-statistische Angaben fehlen für die letzten Jahre. Für 1911 geben Clément und Rivière[45]) die europäische Erzeugung an Azetylzellulose auf 100000 kg an, eine Zahl, die Eichengrün[46]) für zu hoch hält.

Die wirtschaftlichen Aussichten der Azetylzelluloseindustrie hangen vor allem von der Preisgestaltung für das zur Herstellung erforderliche Essigsäureanhydrid ab. Eine Verbilligung dieses Ausgangsmaterials und damit eine Herabsetzung des zur Zeit noch verhältnismäßig hohen Preises der Azetylzellulose ist vielleicht von der Vervollkommnung neuer synthetischer Verfahren (Darstellung aus Azetylen) zu erwarten.

Jedenfalls vereinigt die Azetylzellulose nebst den aus ihr gewonnenen plastischen Massen usw. gegenüber der Nitrozellulose und dem daraus hergestellten Zelluloid in sich so viele Vorzüge — Schwerbrennbarkeit, Beständigkeit gegen Wasser und Agenzien aller Art, leichte Bearbeitbarkeit, hohe Durchschlagsfestigkeit —, daß die Zahl ihrer Anwendungsgebiete ständig zunimmt. Die Bedeutung dieses Kunststoffs wird noch weiter wachsen, zumal wenn durch die Verbilligung seiner fabrikmäßigen Herstellung die großen Gebiete der Filmfabrikation und der Kunstseideindustrie noch mehr als bisher erschlossen werden.

Zusammenfassend sei gesagt, daß schon heute überall da, wo besonderer Wert auf die Feuersicherheit eines Kunststoffes mit Zelluloidcharakter gelegt wird, die Azetylzellulose in Anbetracht ihrer übrigen vorzüglichen Eigenschaften das Zelluloid und ähnliche Massen verdrängt hat und noch weiter verdrängen wird.

Literatur:

I. Allgemeines:

Eichengrün, „Azetylzellulosen", in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I, S. 114—130.

Heuser, Zellulose, im Ergänzungswerk zu Muspratts enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie, Bd. III, 1, S. 213 bis 234; vom gleichen Verf. im selben Werk: Die Verwendung von Zelluloseestern für Filme, III, 1, S. 234—238.

Cross u. Bevan, Researches on Cellulose, London 1901 u. 1906.

Dieselben, Cellulose, London 1919.

Masselon, Roberts und Cillard, Das Zelluloid. Übersetzt, herausgegeb. und erweitert von G. Bonwitt, Berlin 1912.

Teitler, Das Zelluloid und seine Ersatzstoffe, Wien 1912.

Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, Berlin 1918.

Piest, Die Zellulose, Stuttgart 1910.

Zeitschriften wie beim Zelluloid, vgl. ds.

II. Besondere Hinweise im Text:

(Oben angeführte Werke werden durch Angabe des Verf. in eckigen Klammern zitiert.)

1. Ost, Z. angew. Ch. **19**, 993 (1906); **32**, I, 66, 76, 82 (1919).
2. Z. angew. Chem. **24**, 366 (1911); DRP. 254 385, 254 784, 295 764, 296 205.
3. Badische Anilin- u. Sodafabrik: DRP. 184 201.
4. Ost, Z. angew. Ch. **32**, I, 66 (1919).
5. Helios **1915**, Nr. 32.
6. Kunststoffe **5**, 36 (1915).
7. Z. angew. Ch. **24**, 1892 (1911); **32**, **I**, 68 (1919).
8. Koll. Z. **5**, 246 (1909).
9. Ost, Z. angew. Ch. **25**, 1409, 1468 (1912); **32**, I, 67 (1919).
10. Proc. Royal Soc. [A] **78**, 196 (1904).
11. Techn. Rundschau **1913**, 179.
12. Helios **1915**, Nr. 32; Elektrotechn. Z. **1916**, Heft 8.
13. Herzog, Chem. Z. **34**, 347 (1910).
14. Ost, Z. angew. Ch. **19**, 993 (1906).
15. [Schwalbe], 323.
16. J. Am. Chem. Soc. **31**, 1067 (1909).
17. Knoevenagel, Z. angew. Ch. **27**, I, 505 (1914).
18. Helios **1917**, Nr. 43.
19. [Ullmann], 720.
20. Eichengrün, DRP. 238 348, 254 385.
21. Über Azetylzellulose. Diss. Heidelberg 1909.
22. Becker, Die Kunstseide, Halle 1912 S. 330.
23. DRP. 297 030.
24. Barthélemy, Rivière, Kunststoffe **4**, 148, 166 (1914).
25. Z. angew. Ch. **25**, 1469 (1912).
26. Z. angew. Ch. **23**, 440 (1910).
27. Knoevenagel, Z. angew. Ch. **27**, I, 505. Ost, Z. angew. Ch. **19**, 995 (1906); **32**, I, 66ff. (1919).
28. Plohn, D. Mechaniker-Z. **1915**, 207.
29. Glass, D. Med. Wochenschr. **1914**, 854.
30. R. Hesse, D. Monatsschr. f. Zahnheilkunde **1917**, 272, 384.
31. Schweiz. Pat. 59 431; Kunststoffe **3**, 376 (1913).
32. Austerweil, Die angewandte Chemie in der Luftfahrt, München u. Berlin 1914.
33. Rost, Kunststoffe **3**, 150 (1913). Hübner, Kunststoffe **3**, 141, 164, 189, 207, 344, 364, 385, 407, (1913).
34. Rathgen, Z. f. Museumskunde **1913**, 44.
35. Monatl. Mitt. Verein. Elektrizitätswerke **1918**, 186.
36. Elektrotechn. Z. **36**, 33 (1915); **39**, 456 (1918). Kunststoffe **6**, 99 (1916).
37. Chem. Apparatur **4**, 92 (1917).

38. Photogr. Wochenbl. **1908**, Nr. 28. Kunststoffe **3**, 456 (1913).
39. Eichengrün, [Ullmann], 126.
40. Heuser, [Muspratt] III, 1, S. 236.
41. Becker, Die Kunstseide 1912; O. N. Witt, Die künstlichen Seiden, Berlin 1909; Heuser, Künstliche Seide, in [Muspratt] III, 2, S. 893.
42. Massot, Chem. Ztg. **31**, 65 (1907). Herzog, Kunststoffe **1**, 181, 206 (1911).
43. DRP. 224 842, 227 238, 243 068; Der Konfektionär **1911**, Nr. 16, **1912**, Nr. 16. Herzog, Kunststoffe **2**, 104 (1912).
44. Chem. Ztg. **39**, 927 (1915); D. med. Wochenschr. **1916**, Nr. 13; Münch. med. Wochenschr. **1916**, 1080, 1315; Zentralbl. f. Chirurgie **1916**, Nr. 1 u. 15.
45. Chem. Ztg. **36**, 1271 (1912).
46. [Ullmann], 130.

3. **Zelluloseformiat, Formylzellulose:** franz.: formiate de cellulose; engl.: formiate of cellulose, ist der Ameisensäureester der Zellulose, der aus Zellulose (oder Hydrozellulose) und Ameisensäure in Gegenwart hydrolysierender Mittel wie Mineralsäuren, Chlorzink, Sulfurylchlorid usw. oder ohne diese Katalysatoren aus hydrolytisch abgebauten Zellulosederivaten und Ameisensäure dargestellt werden kann[1]).

Die aus der Reaktionslösung abgeschiedene Formylzellulose ist wahrscheinlich keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch von Zellulosemono-, di- und -triformiat. Nach Cross und Bevan, denen sich Eichengrün anschließt[2]), ist die Formylzellulose überhaupt kein Ester.

Sie stellt eine mehr oder weniger rein weiße, pulverige Masse dar, die wie die Azetylzellulose nicht explosiv oder feuergefährlich ist, durch Wärme aber leichter zersetzt wird, als diese.

Die *Löslichkeit* der Formylzellulose ist verschieden von der der Azetylzellulose. Sie ist löslich in Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Zinkchloridlösung, in Lösungen von Alkali- und Erdalkalisulfozyaniden, dagegen unlöslich in Tetrachloräthan, Alkoholen, Azeton, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Ligroin, Mineralsäuren, Anilin.

Produkte aus Formylzellulose können nach Wusch[3]) gefärbt werden, indem man das Rohmaterial mit solchen Farbstoffen färbt, die durch Ameisensäure nicht beeinflußt werden.

Anwendung der Formylzellulose (bisher wohl nur von geringer industrieller Bedeutung): als Ausgangsmaterial für Kunstseide, plastische Massen, Films, Dialysatoren[4]).

Plastische Massen aus Formylzellulose von zelluloidartigem Charakter werden z. B. erhalten durch Auflösen in Ameisensäure in der Wärme, Zugabe von Milchsäure und Erkaltenlassen, oder durch Ausfällen des Formiats aus der Ameisensäurelösung mit Amylazetat oder dgl. und Vermischen der Masse mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln[5]). Die plastischen Produkte aus Formylzellulose sind durchsichtig und lassen sich färben und mechanisch bearbeiten (drehen, bohren usw.).

Hergestellt wird (bzw. wurde) die Formylzellulose von folgenden Firmen: J. P. Bemberg A.-G., Barmen-Rittershausen; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen; Internationale Celluloseester-GmbH., Sydowsaue; Nitritfabrik A.-G., Köpenick; Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G., Elberfeld.

Literatur:

A. Allgemeines:
Das Zelluloid, seine Fabrikation, Verwendung und Ersatzprodukte, von Masselon, Roberts und Cillard, übersetzt, bearbeitet u. erweitert von G. Bonwitt, Berlin 1912, S. 497—500.
Carl G. Schwalbe, Chemie der Zellulose, Berlin 1918, S. 330.
Bonwitt, Über Kunststoffe aus Viskose und Formylzellulose; Z. f. angew. Ch. **26**, I, 89—91 (1918).
C. Noyer, Formylzellulose, Kunststoffe **4**, 207—209, 227—229 (1914).
E. C. Worden und L. Rutstein, Formylzellulosen, Kunststoffe **2**, 325—328 (1912).
B. Hinweise im Text:
1. (Bonwitt) S. 497.
2. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I, S. 121.
3. DRP. 237 210.
4. Z. angew. Ch. **26**, I, 91 (1918); USA.-Pat. 999 490 (1911).
5. Französ. Pat. 423 774 (1910); 428 069 (1911).

4. **Viskose** (franz. u. engl.: viscose) ist das Natriumsalz des Xanthogensaureesters der Zellulose, das durch Behandeln von Zellstoff oder ähnlichem Zellulosematerial mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff entsteht. Die beim Verrühren des Reaktionsgemisches mit Wasser sich bildende zähflüssige, gelb bis braunrot gefärbte Masse zersetzt sich allmählich an der Luft, besonders beim Erwärmen, wobei eine gelbliche, hornartige Masse, das Viskoid, gebildet wird, die chemisch als Hydrozellulose aufzufassen ist.

Monit ist ein von der Chemischen Fabrik Heidenau hergestelltes Viskoid.

Die Zersetzung der Viskose (das „Reifen") durchläuft verschiedene chemisch charakterisierbare Zwischenstadien[1]). Bei tiefen Temperaturen wird die Zersetzung zurückgedrängt, so daß man Viskoselösungen in kühlen Räumen (bei 5—10°) oder unter Kühlung längere Zeit (etwa 14 Tage) aufbewahren kann. Rascher

erfolgt die Koagulierung der Viskose durch Zusatz von verdünnten Säuren, Ammoniumchlorid und anderen Fällungsmitteln[2]).

Spez. Gewicht des Viskoids: 1,5.

Monit ist wärmebeständig und nicht feuergefährlich. Es besitzt große Festigkeit, ist nicht spröde und läßt sich gut bearbeiten (drehen, bohren, sägen, pressen, prägen, stanzen, fräsen, nieten, schnitzen)[3]).

Elektrische Eigenschaften des Monits: Der Oberflächenwiderstand, gemessen bei einer Gleichspannung von 1000 Volt zwischen zwei geraden 10 cm langen Elektroden, die einander parallel in 1 cm Abstand auf die Platten aufgesetzt wurden, ist von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu 700 Megohm bestimmt worden[3]).

Gegen Fette und Öle, Benzin usw. ist Monit vollkommen widerstandsfähig.

Verwendung des Monits: An Stelle von Naturhorn, Hartgummi, Vulkanfiber, Zelluloid, Galalith, Steinnuß, Ebenholz usw. Rundgefräste Stäbe aus Monit eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Massenartikeln auf Automaten. In der Elektrotechnik benutzt man Monit zur Herstellung von Büchsen, Knöpfen, Griffen, Unterlegscheiben, Steckkontakten, Schalterknebeln, Isolierschrauben, Kapseln für Schalttafelklemmen u. dgl. In der optischen Industrie findet Monit Anwendung bei der Fabrikation von Rädern, Fassungen, Griffen usw. Ferner lassen sich aus Monit herstellen: Knöpfe aller Art, Schirmgriffe, Hutnadeln, Federhalter, Pfeifenspitzen, Schreibmaschinenwalzen, Dichtungsringe usw.

Um Viskoidmassen glänzend zu machen, taucht man das fertige Produkt in eine 10%ige Viskoselösung und macht den Überzug durch Erhitzen auf 100° unlöslich[4]).

Bemalte Gegenstände werden nach dem Farbenauftrag in eine Pyroxylin- oder Azetylzelluloselösung getaucht, um sie abwaschbar zu machen.

Das Färben geschieht durch Einfügen anorganischer Farben oder wasserlöslicher substantiver Farbstoffe in die ursprüngliche Viskoselösung[4]). Zur Herstellung von Wärmeschutzmassen (für Bauzwecke) füllt man die Viskose mit Holzmehl oder dgl. Weißfärbung wird mit Kalk, Magnesia, Zinkoxyd usw. erzielt, Schwarzfärbung mit Lampenruß.

Über das wichtigste Anwendungsgebiet der Viskose, die Kunstseidenfabrikation, siehe Textilien. Viskose findet ferner Verwendung zum Leimen von Papier und zum Bedrucken und Appretieren von Geweben[5]).

Films werden durch Gießen von Viskoselösungen auf Glas- oder polierte Metallplatten bei etwa 80° erhalten. Sie sind durchsichtig, biegsam und schwer entflammbar, aber nicht sehr wasserbeständig.

Aus Viskose hergestellte Folien (unter dem Namen „Cellophane“ hergestellt von Brandenberger, Thaon-les-Vosges) dienen in verschiedenen Farben und Ausführungen zum Einpacken von Nahrungsmitteln, Verschließen von Konservendosen und -flaschen u. dgl.

Der von der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul b. Dresden hergestellte „Abrolon-Verschluß“ besteht aus

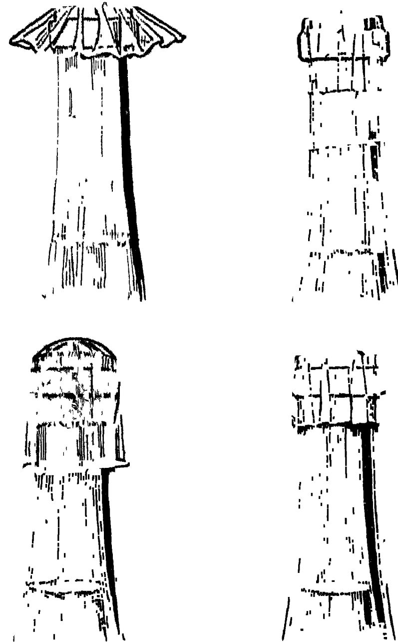


Abb. 1. Abrolon-Verschluß.

einem dünnen Viskosehäutchen, das in feuchtem Zustande auf die Öffnung des zu verschließenden Glases gelegt und angedrückt wird, und der eigentlichen „Brolon-Kapsel“ aus Viskose, die gleichfalls feucht darübergestülpt wird und sich nach einiger Zeit fest an die Glaswandung anlegt (vgl. Abb. 1). Aufbewahrt werden die Kapseln in Formaldehyd- oder Salizylwasser mit Glyzerinzusatz[6]).

Künstliche Wursthüllen werden aus Viskose durch Auspressen von Röhren, Behandeln mit Salzlösungen und Waschen mit Wasser hergestellt. Sie sind farblos, durchscheinend, leicht zu zerkauen und gut zu verdauen[7]).

Künstlicher Tüll wird durch Gießen durchbrochener Viskoseflächen auf gravierten rotierenden Zylindern hergestellt[8]).

Die *volkswirtschaftliche Bedeutung* der Viskose

liegt weniger auf dem Gebiet der Industrie der plastischen Massen als auf dem der Kunstseide. Hier spielt sie als billigstes Ersatzprodukt für die Naturseide — Ausgangsmaterial Holzzellstoff — eine wichtige Rolle und verdrängt immer mehr die nach anderen Verfahren hergestellten Kunstseiden.

Literatur:

A. Allgemeines:

B. M. Margosches, Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwertung für textilindustrielle Zwecke. 2. Aufl., Leipzig 1906.

F. Westhoff, Zur Kenntnis der Viskose und der daraus regenerierten Zellulose, Dissertation, Hannover (Hildesheim) 1911.

Heuser, Zellulose. In: Ergänzungswerk zum Enzyklopädischen Handbuch der technischen Chemie, herausgeg. von Neumann, Binz, Hayduck, Braunschweig 1915, Bd. III 1, S. 228—30.

C. G. Schwalbe, Chemie der Zellulose, Berlin 1918 (S. 332—338).

C. Piest, Die Zellulose, ihre Verarbeitung und ihre chemischen Eigenschaften, Stuttgart 1910, S. 57—67.

Das Zelluloid, seine Fabrikation, Verwendung und Ersatzprodukte, von Masselon, Roberts u. Cillard; übersetzt, bearbeitet und erweitert von G. Bonwitt, Berlin 1912, S. 501—504.

S. Ferenczi, Viskose und Viskoid, Z. angew. Ch. **1899**, 11—14.

B. Hinweise im Text:

1. Stern, J. Soc. Dyers & Colour. **1903**, 230.
2. Süvern, Kunststoffe **6**, 165—66 (1916).
3. Mitteilung der Herstellerin.
4. Bonwitt, Z. f. angew. Chem. **26**, I, 89—90 (1913).
5. Ferenczi, Z. angew. Ch. **12**, 11—14 (1899).
6. Prometheus, Beiblatt, **29**, Nr. 1461, S. 15 (1917).
7. Kunststoffe **5**, 59 (1915); J. Soc. Chem. Ind. **33**, 947 (1914); Z. angew. Ch. **28**, II, 351 (1915).
8. Eberhard, Z. angew. Ch. **27**, III, 272 (1914).

5. **Bakelit** (engl. u. franz.: Bakelite; so genannt nach dem Erfinder Leo H. Baekeland, Yonkers b. New York) ist der Hauptvertreter einer Reihe von Kunststoffen, die durch Kondensation von Formaldehyd (oder verwandten organischen Substanzen) mit Phenol (oder Phenolderivaten) erhalten werden[1]). Nach Baekeland[2]) kann man unterscheiden zwischen schmelzbaren, löslichen Kondensationsprodukten (auch Novolakharze, Saliretinharze oder Resole genannt) und nicht schmelzbaren, unlöslichen Kondensationsprodukten (von Lebach[3]) als Resite bezeichnet). Für gewisse in der Wärme erweichende und in manchen Lösungsmitteln quellbare Zwischenprodukte hat Lebach den Namen Resitole vorgeschlagen.

Von den drei verschiedenen Formen, in denen Bakelit geliefert wird, ist

Bakelit A das Anfangsprodukt der Kondensation. Es wird in einer flüssigen und in einer festen, schmelzbaren Modifikation hergestellt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur als feste Substanz spröde (wie Kolophonium) und löst sich u. a. in Alkohol, Azeton, Glyzerin, Natronlauge. Beim Erwärmen geht es über in

Bakelit B, das Zwischenprodukt der Kondensation, das in der Kälte fest, in der Wärme gummiartig-plastisch ist. Bei längerem Erwärmen entsteht daraus

Bakelit C, das Endprodukt. Es ist das gewöhnlich als „Bakelit" bezeichnete, unschmelzbare und unlösliche Ersatzprodukt für Horn, Steinnuß, Bernstein, Hartgummi usw.

Verhalten in der Wärme: Beim Erhitzen bis auf 300° erfährt es keine Zersetzung; bei höheren Temperaturen erfolgt Verkohlung, jedoch keine eigentliche Verbrennung.

Spez. Gewicht: 1,25.

Härte: mit dem Fingernagel nicht ritzbar.

Da es keine plastischen Eigenschaften mehr besitzt und sich weder in der Kälte noch in der Wärme durch Pressen formen oder unter Druck zusammenschweißen läßt, wird die Formgebung in einem früheren Stadium, und zwar folgendermaßen, ausgeführt: Festes Bakelit A wird gepulvert, mit Füllmitteln (Holzmehl, Graphit, Sand oder dgl.) vermischt und in eisernen Formen unter einer durch Gas, heißes Öl, oder Dampf heizbaren am besten hydraulischen Presse komprimiert. Die so erhaltenen, aus Bakelit B bestehenden Preßstücke werden dann ohne Formen in einem „Bakelisator" in den C-Zustand übergeführt. Der Bakelisator[4]) ist ein starkwandiges Druckgefäß (Autoklav), das vor und während der Erwärmung durch Zuführen von Preßluft oder Kohlensäure unter Druck gesetzt wird. Bei gewissen Bakelitqualitäten kann die Härtung auch ohne Bakelisator durch einfaches Erhitzen, z. B. im Trockenschrank, vorgenommen werden.

Bakelit ist ein schlechter Wärmeleiter.

Gegen Druck, Stoß und Reibung ist es außerordentlich widerstandsfähig.

Die Elastizität kommt der des Zelluloids nahe. Auf der Drehbank läßt es sich gut bearbeiten.

Elektrische Eigenschaften: Bakelit leitet die Elektrizität schlecht. Seine Dielektrizitätskonstante ist 5,60—8,85, also größer als die des Hartgummis und Schellacks und etwa ebenso groß wie die des Glimmers

und bester Glassorten. Die Durchschlagsfestigkeit auf 1 mm beträgt bei

Reinbakelit	23000 Volt
39% Bakelit, 50—70% Asbest	8500 „
30—50% Bakelit, 70—50% Holzmehl	7000—11000 „

Platten aus mit Bakelit imprägniertem und gehärtetem Papier wiesen eine Durchschlagsfestigkeit von 53700 Volt auf $^1/_{16}$ Zoll (= 1,58 mm) auf (gegenüber 50460 Volt für analog mit Schellack imprägnierte Papiere)[3]) [5]).

Chemische Eigenschaften: Bakelit C ist eine chemisch sehr indifferente Substanz. Gegen Feuchtigkeit, verdünnte Säuren und Alkalien ist es unempfindlich. Von heißer konz. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zersetzt.

Die Identifizierung[6]) eines Phenolformaldehydkondensationsprodukts erfolgt durch Erhitzen mit Natronlauge oder Natronkalk und Nachweis des abgespaltenen Phenols mittels der üblichen Methoden. Beispielsweise entsteht mit Eisenchlorid blauviolette Färbung; versetzt man das Destillat mit Formaldehyd und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungsfläche ein roter Ring und beim Schütteln tritt Rotfärbung auf (Reaktion nach Hehner); beim Erwärmen mit Ammoniak und Natriumhypochlorit tritt Grün-, dann Blaufärbung mit Stich ins Grüne ein (Berthelot-Lex-Reaktion); mit Bromwasser erhält man einen flockigen gelblichen Niederschlag von Tribromphenolbrom.

In plastischen Massen mit Phenolharzen als Grundlage, die mit einem sauren Kondensationsmittel hergestellt worden sind, kann etwa vorhandene Stärke nicht mehr nachgewiesen werden. Man kocht mit Wasser aus, invertiert die aus der Stärke gebildeten Dextrine bei Wasserbadtemperatur mit schwacher Salzsäure, neutralisiert mit Natronlauge und weist Zucker mit Fehlingscher Lösung nach.

Verwendbarkeit: Nach dem oben beschriebenen Formverfahren werden zahlreiche Gebrauchs- und Schmuckgegenstände hergestellt, z. B. Knöpfe, Perlen, Billardbälle, Griffe, Henkel, Teller, Untersätze, Pfeifenmundstücke, Zigarrenspitzen. In der Elektrotechnik dient Bakelit meist in Mischungen mit Asbest, Glimmer usw. zum Imprägnieren und Überziehen von Armaturen und Spulen, zur Herstellung von Isolierplatten, Schalttafeln, Schaltern, Lampengriffen, Bürstenhaltern, Spulenträgern, Kappen usw. Vorzüglich bewährt hat sich Bakelit u. a. zur Isolierung von Kommutatoren (Kollektoren)[7]). Als Anstrich- und Imprägnierungsmittel kann flüssiges Bakelit A verwendet werden, z. B. für Holz, indem man es aufstreicht und den Überzug „bakelisiert". Zwecks tiefgehender, gleichzeitig konservierend wirkender Imprägnierung legt man das gut getrocknete Holz in dünnflüssiges Bakelit A, gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum und Druck; nach erfolgter Bakelisierung erhält man so aus dem Holz ein sehr dichtes und hartes Material, das in mancher Hinsicht Mahagoni, Ebenholz, Pockholz u. dgl. vorzuziehen ist. Auch Papier und Pappe lassen sich auf diese Weise in ein hartes, widerstandsfähiges Material überführen, das entweder vor der Behandlung geformt oder nachher durch Schnitzen, Drehen oder Fräsen bearbeitet werden kann. Bakelitlacke finden vor allem Anwendung auf dem Gebiete der Metallindustrie. Eß- und Trinkgefäße aus Blech können mit einem inneren Überzug von Bakelit versehen werden (Ersatz für Aluminiumgefäße). Weitere Anwendungsgebiete für Bakelit sind die Herstellung von Dichtungsplatten und -ringen, Ventilkegeln und Antifriktionslagern, die Verwendung als Verkittungsmittel für Borsten in der Pinsel- und Bürstenindustrie, die Grammophonindustrie.

Hergestellt wird Bakelit von der Bakelite-Gesellschaft mbH., Berlin, im Ausland von der General Bakelite Co., New York und der Bakelite Co., Ltd., Cowley (England).

Als zusammenfassendes Urteil läßt sich vom Bakelit (und den weiter unten behandelten verwandten Kondensationsprodukten) sagen, daß es in Beziehung auf Biegsamkeit den meisten technischen Anforderungen, die an ein derartiges Produkt zu stellen sind, genügt, wenn es auch dem Zelluloid in dieser Hinsicht etwas nachsteht. Dafür ist es aber dauerhafter als Zelluloid und im Gegensatz zu diesem nicht feuergefährlich. Besonders wichtig ist seine absolute Wasserbeständigkeit, die ein großer Vorzug beispielsweise gegenüber der größeren Wasserempfindlichkeit des Galaliths (s. 11.) ist. Diese wertvollen Eigenschaften, zu denen noch die hohe Elastizität und die guten elektrotechnischen Eigenschaften kommen, machen das Bakelit zu einem Kunstprodukt von sehr vielseitiger Verwendbarkeit.

Literatur:

Allgemeines:
Chem. Ztg. 33, 317—18, 347—48, 358—59; 857—59 (1909); 36, 245—49, 326—28 (1912); 37, 733—36, 750—52 (1913); Z. angew. Ch. 22, 1598—1601 (1909).
Hinweise im Text:
1. Kausch, Kunststoffe 3, 301—302 (1913);

4, 268—69 (1914); Halle, Kunststoffe 7, 149—52, 167—69 (1917).
2. Z. angew. Ch. 26, 473—78 (1913).
3. Lebach, Kunststoffe 3, 259—60 (1913).
4. Kunststoffe 2, 197—99 (1912).
5. Williams, Electr. World 1911, v. 9. 3.; Kunststoffe 3, 752 (1913).
6. Steinitzer, Kunststoffe 5, 109—11 (1915).
7. Metallurg. Chem. Eng. 12, 603—04 (1914); Z. angew. Ch. 28, II, 71 (1915).

6. **Resinit** (Erfinder: H. Lebach) wird ähnlich wie Bakelit hergestellt. Dieses Phenolformaldehydkondensationsprodukt unterscheidet sich vom Bakelit in Beziehung auf chemische Zusammensetzung nicht wesentlich. Die flüssigen oder plastischen Modifikationen, die der A-Form des Bakelits entsprechen, werden als „Resinitmassen" bezeichnet. Die der C-Stufe des Bakelits entsprechenden Produkte führen den Namen Resinit II, III usw.

Resinitmasse I ist ein infolge ihres Wassergehaltes sehr dünnflüssiges Produkt, das leicht in Pappe, Holz u. dgl. eindringt. Durch mehrstündiges Erhitzen erfolgt Überführung in die Endstufe. Die so gehärteten Stoffe werden widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit, Fäulnis, Pilzwucherung und mechanische Angriffe. Eine derartige Imprägnierung hat sich u. a. bei der Herstellung reinfarbiger Ziegel nach dem Verfahren von Perkiewicz bewährt.

Resinitmasse II ist eine viskose, gelbe bis rote, klare Flüssigkeit. Sie erstarrt bei 6stündigem Erhitzen auf 85° oder 1—2stündigem Erhitzen im Bakelisator auf 110—120° zu einer purpurroten, durchsichtigen Masse. Verwendung: zur Herstellung kleinerer Schmuckgegenstände (Hutnadeln, Perlen), für dunkle Emaillen, als Verkittungsmittel zur Herstellung von Schleifsteinen.

Resinitmasse II Eg. ist eine hellere Modifikation, die im Bakelisator hellfarbige, durchscheinende und klare Stangen und Platten liefert. Verwendung: als Emailersatz, zur Appretur von Krepp.

Resinitmasse II spezial, eine gelbe, viskose Flüssigkeit, aus der sich meist Kristalle ausscheiden, dient zur Selbstherstellung von Resinitmasse III und IV.

Resinitmasse III wird durch Vermischen von 2 Teilen „Resinitmasse III spezial" mit 1 Teil Kartoffelmehl erhalten. Aus dieser Masse lassen sich harte geformte Gegenstände folgendermaßen herstellen: 100 Teile Resinitmasse III werden, gegebenenfalls nach Zusatz von in Wasser, Alkohol oder Glyzerin gelöstem Farbstoff, in gut abgekühltem Zustande mit 10 Teilen 20%iger Salzsäure (spez. Gewicht 1,10) gemischt, in die gleichfalls kalten Formen gegossen und 10—15 Minuten bei 60—80° erwärmt. Die aus der Form herausgenommenen Gegenstände müssen noch eine Zeitlang in verdünnte Ammoniaklösung gebracht werden. Als Formen eignen sich sowohl Glas- und Porzellanformen wie polierte Metallformen, die mit einem dünnen Überzug von Zaponlack versehen sind. Die Resinitmassen werden in der Matrize glänzend, so daß ein Nachpolieren überflüssig ist. Besonders eignen sie sich zur raschen Herstellung von Druckklischees in Strich- und Rastermanier, zu Abgüssen aller Art, mehrfarbigen Wandverkleidungen, Intarsien usw. Zur Färbung eignen sich z. B. folgende Farbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik:

Grün: Diamantgrün oder Wollgrün SOO.
Violett: Pulverfuchsin A, Diamantfuchsin.
Orange: Chrysoidin EL, Orange II.
Rot: Ponceau RR, Safranin.
Blau: Methylenblau B extra, Viktoriablau.
Schwarz: Lackschwarz extra oder Kienruß.

Resinitmasse IV, ein Gemisch von 30% Resinitmasse II spezial mit 70% Kaolin, China clay oder dgl., dient zur Herstellung kalt geformter, steinartiger Gegenstände, zum Modellieren, zum Ausfüllen von Gußfehlern in Metallen usw. und läßt sich vielseitig färben.

Während die besprochenen Resinitmassen mehr oder weniger graugelblich oder rot gefärbt sind, so daß es nicht möglich ist, aus ihnen weiße oder hellfarbige Gegenstände oder Überzüge herzustellen, gelingt dies leicht mit den folgenden, von Natur farblosen oder weißen Modifikationen:

Resinitmasse W ist eine hellgebliche, viskose Masse, die am besten im Bakelisator verarbeitet wird. Als Resinit W wird das gehärtete Produkt in Form von weißen oder beliebig gefärbten, undurchsichtigen Stäben geliefert.

Resinit W zeichnet sich durch bemerkenswerte Elastizität aus. Durch Mischung verschiedenfarbiger Massen lassen sich Imitationen von Marmor, Malachit, Lapis lazuli usw. erhalten, die als Blöcke, Stangen, Platten u. dgl. geliefert werden. Das Material läßt sich in jeder Weise durch Sägen, Drehen, Bohren, Schleifen, Polieren usw. verarbeiten.

Resinit-Emailmasse W, eine Spielart der Resinitmasse W, dient zur Herstellung eines Ersatzes für Emaillack und Schmelzemail. Man verarbeitet die Masse durch einfaches Auftragen auf die zu emaillierenden, schwach erwärmten Gegenstände und darauf folgendes 1—2stündiges Erwärmen auf 80—90° im Trockenofen. Eigenschaften des Resinitemails: her-

vorragende Transparenz, absolute Wetterbeständigkeit, hohe Elastizität, Unempfindlichkeit gegen Temperaturänderungen. Resinit-Emailmasse W wird auch als Appretur für Seidenkrepp verwandt.

Andere Spezial-Resinitmassen stehen noch für medizinische, insbesondere zahntechnische Zwecke zur Verfügung.

Hersteller der Resinitprodukte ist die Bakelite-G. mbH., Berlin.

Literatur:

H. Lebach, Z. angew. Ch. 22, 1598–1601 (1909); Kunststoffe 2, 199–200 (1912).

7. **Kondensit** (engl.: Condensite), ein von J. W. Aylsworth erfundenes Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt[1]), kommt wie die vorher beschriebenen Produkte in verschiedenen Modifikationen in den Handel. Das ursprüngliche Material ist eine durchscheinende, bei mäßiger Temperatur schmelzbare, bei stärkerem Erhitzen nicht erhärtende, in Alkohol usw. lösliche Substanz, die erst durch Zusatz eines Härtemittels formbar wird. Die formbare Masse wird im allgemeinen als Pulver geliefert, für besondere Zwecke auch als plastisches Material vom Aussehen des Rohkautschuks. Das gehärtete Produkt ist unschmelzbar und unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Beim *Erhitzen* des Kondensits ist keine Veränderung wahrzunehmen; die Farbe bleibt unverändert, es treten keine Dämpfe auf, eine Entzündung erfolgt nicht. Bei 48stündigem Erhitzen auf 200° wurde nur eine geringfügige Gewichtszunahme, aber kein Erweichen oder eine andere Veränderung beobachtet.

Die *Elastizität* kommt der des Elfenbeins gleich.

Die *Festigkeitseigenschaften* sind von den Electric Testing Laboratories untersucht worden. Sechs aus einem Stück geschnittene Muster (Seitenflächen 9 qcm, Vorderflächen 13 qcm, Grenzwinkel 45°) hielten bei gewöhnlicher Temperatur eine maximale Druckbeanspruchung von durchschnittlich 1814 kg/qcm aus; bei 5—20 Minuten langem Erhitzen auf rund 100° wurden Proben bei einer Höchstbelastung von durchschnittlich 791 kg/qcm zerdrückt. Vierkantstäbe (20 cm lang, 14,08 qcm Querschnitt) brachen, horizontal eingeklemmt und bis zum Bruch einer wachsenden Belastung unterworfen, bei einer Durchschnittsbelastung von 1358 kg.

Die *Härte*prüfung ergab auf weichem Metall mit dem Shoreschen Skleroskop den Mittelwert 98 (Hartgummi 82, gutes weißes Zelluloid 63).

Dem Wetter und Sonnenlicht 5 Monate lang ausgesetzte Proben von Kondensit blieben unverändert. Auch 72stündiges Verweilen in Wasser von 24° hatte keinen Einfluß.

Kondensit besitzt hohes *elektrisches Isolationsvermögen.*

Chemische Eigenschaften: Das Material ist nicht hygroskopisch. Die meisten Säuren sind ohne Einfluß; kochende Salzsäure und heiße konz. Salpetersäure greifen Kondensit an, kalte konz. Salpetersäure bleibt ohne Einwirkung. Bei 288stündiger Behandlung mit kalter 35%iger Flußsäure war eine Gewichtsabnahme von 1% und eine leichte Rauhung der Oberfläche wahrzunehmen. Kalte 20%ige Kalilauge wirkt zerstörend. Ohne jede Wirkung sind (auch in der Wärme): Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amyl-Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Azetylentetrachlorid, Azeton, Benzol, Kampferöl, Terpentin, Petroleum und andere Mineralöle, vegetabilische Öle, geschmolzenes Wachs, Schwefelkohlenstoff.

Kondensit ist geruchlos.

Zum Formen von Kondensitpulver wird die in eine Metallform eingefüllte Masse zusammengepreßt und mit oder ohne Druck 5—50 min einer Temperatur von 100—150° unterworfen. Nach erfolgtem „Backen" läßt man auf mindestens 80° abkühlen. Bei Anwendung der plastischen Modifikation erfolgt das Backen rascher. Oberflächen, die mit plastischem Kondensit bedeckt werden sollen, werden vorher erwärmt; die ebenfalls vorgewärmte Kondensitmasse wird fest aufgepreßt und das Ganze 1—2 St. einer Temperatur von 100°, dann 1 St. einer Temperatur von 120° ausgesetzt.

Anwendungsgebiete: Zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen aller Art, Griffen, Schalen für photographische Zwecke, Batteriekästen, Klaviertasten, Knöpfen, Henkeln, Schallplatten für Phonographen, Stereotypplatten für Satz und Klischee (keine merkliche Abnutzung bei 250000 Abzügen), Ventilscheiben usw. Als Emaillack findet Kondensit Verwendung für Schutzanstriche, zum Isolieren von Drahtrollen, Imprägnieren von Holz. „Condensit-Cellulac" ist ein von der Diamond State Fiber Co., Bridgeport, Pa. (V. St. A.) in den Handel gebrachtes Isoliermaterial aus Kondensit und Vulkanfiber, das die Eigenschaften beider Stoffe vereint; es ist nicht hygroskopisch, zähe, widerstandsfähig gegen Öl, gewöhnliche Säuren und Lösungsmittel sowie beständig gegenüber den bei Isolierungen in Betracht kommenden Temperaturen[2]).

Hersteller des Kondensits ist die Condensite Co. of America (Fabrik in Glen Ridge N. J.).

Literatur:
Allgemeines:
H. Börner, Kunststoffe **3**, 139—40 (1913).
Hinweise im Text:
1. Amerik. Pat. 1 146 299, 1 146 300; Kunststoffe **6**, 110 (1916).
2. Metallurg. Chem. Eng. **16**, 109 (1917); Z. angew. Ch. **30**, II, 244 (1917).

8. **Juvelith** (früher auch Eolit genannt) ist ein nach dem Verfahren von F. Pollak hergestelltes Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd (oder Paraformaldehyd); die Kondensation erfolgt hierbei in Gegenwart eines sauren (nicht alkalischen — wie bei den Verfahren von Baekeland und Lebach) Kontaktmittels oder überhaupt ohne ein solches.

Durchsichtiger, auch in getrübter oder wolkiger Ausführung hergestellter Körper von hervorragendem Lichtbrechungsvermögen, das dem von Flintglas nahekommt. Gegen Luft und Licht sehr widerstandsfähig.

Verwendung: Als Ersatz für Bernstein, Ambroid, Elfenbein, Jet, Schildpatt.

Die *Verarbeitung* muß ähnlich der von Bernstein (mit hoch angesetztem Stahl) erfolgen; die Geschwindigkeit der Drehbank soll nicht über 250 Drehungen in der min betragen. Nach dem Drehen wird vorteilhaft kurz geschmirgelt, auf der Filzscheibe ausgeschliffen und schließlich mit der Schwabbel poliert.

Das Biegen von Juvelithstangen erfolgt, nachdem man sie etwa 5 min in kochendes Wasser eingelegt hat. (Bei nochmaligem Biegen der erkalteten Stangen brechen sie meistens.)

Sägen, Feilen und Bohren bereitet keine Schwierigkeiten. Man sägt vorteilhaft mit einem dünnen Blatt (¼ mm). Zum Stanzen erwärmt man das Produkt vorher und behandelt es mit einer heißen Stanze.

Hersteller: Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak GmbH., Wien.

Literatur:
DRP. 263 109, 284 756, 310 894; Kunststoffe **3**, 382—85 (1913); Drogisten-Ztg. **45**, Nr. 20, (1919).

9. **Faturan** ist wie die vorhergehenden Kunststoffe ein Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd.

Greif-Faturan wird aus mit Faturan getränkten Faserstoffschichten unter Anwendung von Druck und Wärme hergestellt.

Die *Wärmebeständigkeit* des Faturans ist sehr groß (größer als die von Hartgummi). Für besonders hohe Ansprüche an Feuersicherheit werden Spezialsorten hergestellt: „Qualität 100" widersteht Temperaturen bis zu 150°, „Qualität 201" solchen bis zu 175°; „Qualität 250" ist feuersicher gemäß § 26 der Vorschriften des „Verbandes Deutscher Elektrotechniker".

Das *spez. Gewicht* der normalen Faturansorten schwankt zwischen 1,2 und 1,3; das beschwerter Qualitäten steigt bis 2,5.

Mechanisch-technische Eigenschaften: Die Zugfestigkeit normaler Faturansorten beträgt 2,5—3 kg/qmm; bei den hochwärmebeständigen Sorten sinkt sie auf 2—2,5 kg/qmm. Sie beträgt bei „Qualität 100": 3,5, bei „Qualität 201": 4, bei „Qualität 250": 2 kg/qmm.

Die mechanische Festigkeit und Zähigkeit von Greif-Faturan übertrifft die der besten Hartgummisorten: Festigkeit 10,4 bis 14,8 kg/qmm Bruchfestigkeit (bestes Hartgummi rd. 7 kg/qmm); 6,7—11,1 cm kg/qcm Schlagarbeit (bestes Hartgummi rd. 3 cm kg/qcm).

Farbe: Faturan ist in allen Farben, vom lichten Gelb bis zum tiefsten Schwarz, lieferbar.

Elektrische Eigenschaften: Faturan besitzt hohes Isolationsvermögen. Da sich nicht, wie beim Hartgummi, Schwefel abscheidet, erhält sich der Oberflächenleitungswiderstand dauernd auf unverminderter Höhe.

Prüfungen des Physikalischen Staatslaboratoriums in Hamburg ergaben für „Qualität 100" folgende Daten:

1. Oberflächenleitung.

(Messung zwischen zwei Stanniolpolstern von 3,2×3,8 cm Fläche, welche im Abstand von 10 cm beiderseitig auf die Isolationsplatten aufgepreßt wurden. Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers: 1 mm Ausschlag = 1×10^{-9} Amp. Gleichstromspannung von 2000 V. an den Stanniolpolstern.)

Dicke der Platte	Meß-spannung in Volt	Galvano-meter-ausschlag	Berechn. Wider-stand
3	2000	nicht merkbar	nicht meßbar, da zu groß
5	2000		
20	2000		

2. Isolationswiderstand.

(Gemessen wurde zwischen zwei sich gegenüberstehenden, federnd angedrückten Elektroden von 1 qcm Fläche. Oberflächenströme wurden vor dem Galvanometer abgefangen. Meßspannung: Gleichstrom 2000 V.)

Dicke der Platte in mm	Galvanometerausschlag	Berechneter Widerstand zwischen den Elektroden
3	—	unmeßbar groß
5	—	,,
20	—	,,

3. Durchschlagsfestigkeit.

(Messungen mit sinusförmigem Wechselstrom von 50 Perioden unter Benutzung eines Transformators von 10 KW Leistung. Elektroden: Kugel von 4 mm Durchmesser und Platte von 21 mm Durchmesser.)

	Dicke der Platte in mm	Durchschlag erfolgte bei	½ Stunde ausgehaltene Spannung
a) in freier Luft	3	400 000 V eff. in 5 Min.	30 000 V eff.
b) in Paraffinöl	3	40 000 V eff. in 2,5 Min.	25 000 V eff.
		30 000 V eff. in 9 Min.	
	5	60 000 V eff. in 6 Min.	35 000 V eff.
		40 000 V eff. in 10 Min.	
	20	100 000 V ausgehalten	90 000 V eff.

Durchschlagsfestigkeit von Greif-Faturan rd. 14000 V./mm Stärke.

Chemische Eigenschaften: Nicht hygroskopisch. Unempfindlich gegen Säuren, Öl, Benzin, Terpentin usw. Dasselbe gilt für Greif-Faturan.

Verarbeitung: Wie Knochen, Horn, Bernstein usw. Das Material wird geliefert in Form von runden Stangen von 5 mm Durchmesser aufwärts und in Längen bis 1 m, ferner als Platten, Streifen usw. Das Zerschneiden geschieht am besten mit nicht geschränkten feinzähnigen Kreissägen bei nicht zu schnellem Lauf. Zum weiteren Zurichten dienen Glaspapier-, Schmirgel- und Raspelscheiben. Die Werkzeuge stumpfen nur wenig. Zum Bohren bedient man sich der dünnen, beim Bernstein gebräuchlichen Plattbohrer oder sog. Hornbohrer, für polierte Löcher eines Spiralbohrers. Zum Biegen wärmt man erst in kochendem Wasser eine genügend lange Zeit durch, kühlt dann einen Augenblick an der Luft ab, biegt frei von Hand oder in Formen und kühlt schließlich in kaltem Wasser.

Verwendung: Vorzügliches Drechslermaterial (Ersatz für Horn, Kunsthorn, Hartgummi, Bernstein, Zelluloid, Elfenbein usw.), geeignet zur Herstellung von Knöpfen, Raucherartikeln, Griffen und sonstigen Gebrauchs- und Schmuckgegenständen. Ferner in der Elektrotechnik (für Isolations- und Apparateteile für Dynamos und Elektromotoren usw.), im Telefon- und Telegraphenbau, für optische, nautische, medizinische u. dgl. Apparate, für chirurgische Artikel, Ventilringe, Dichtungen u. a. m.

Hersteller: Kautschukwerke Dr. Heinr. Traun & Söhne, Hamburg.

Literatur:

Kunststoffe 4, 279 (1914); Gummi-Ztg. 30, 739—40; Z. angew. Ch. 29, II, 436 (1916).

10. **Wenjacit**, ein auf ähnliche Weise wie Bakelit usw. hergestelltes Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd, ist ein homogener Körper (keine Preßmasse mit Füllmitteln) vom spez. Gew. 1,15; gegen Hitze und Frost beständig; nicht hygroskopisch, unempfindlich gegen Seewasser; von hoher Durchschlagsfestigkeit und guter Bearbeitbarkeit; es läßt sich vorzüglich drehen, fräsen, bohren, feilen, hobeln, und leicht polieren.

Wenjacit dient als Ersatz für Horn, Knochen, Hartgummi, Marmor usw.

Hersteller: Kunst-Rohstoff-A.-G., Berlin.

Literatur:

Kunststoffe 4, 98 und 159 (1914); Inseratenteil der „Kunststoffe" (z. B. des Januarheftes 1918).

10a. Der Vollständigkeit halber seien noch folgende Phenolformaldehydkondensationsprodukte angeführt:

Laccain, Bucheronium, Albertol, Issolin, Perlit, Tenacit.

Mit Ausnahme des (von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, hergestellten) Tenacits gehören diese Produkte der Klasse der Novolakharze an und stellen vor allem Ersatzprodukte für Schellack dar.

Mowilith ist ein von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron hergestelltes Polymerisationsprodukt organischer Vinylester.

11. **Galalith** (vom griech. gala = Milch, lithos = Stein; gesetzlich eingetragene Schutzmarke der „Internationalen Galalith-Gesellschaft Hoff & Co.", Harburg) ist der Hauptvertreter einer Reihe von „Kunsthornmassen", die aus Kasein durch Härtung mit Formaldehyd hergestellt werden[1]).

Hornartige, durchscheinende, gelblichweiße Masse, die in der Wärme biegsam wird, unentflammbar und nicht explosiv ist und in der Flamme verkohlt.

Spez. Gewicht: 1,317—1,35[2]).

Mechanische Eigenschaften[3]): Die Elastizität des Galaliths ist kleiner als die des Zelluloids; er bricht daher schon bei ziemlich schwacher Biegung. Die Zugfestigkeit betrug bei Versuchsplatten 820—1050 kg/qcm, die Druckfestigkeit 1100—1300 kg/qcm. Der Einfluß der Temperatur auf die Biegefestigkeit geht aus folgenden Zahlen hervor:

Die Biegefestigkeit beträgt bei

16°	1015 kg/qcm
60°	900 „
80°	805 „
100°	730 „

Härte: 2,5 (Moßsche Skala).

Galalith zeigt (bei einem natürlichen Wassergehalt von 8—10%) nicht unbeträchtliche Hygroskopizität. Probeplatten erfuhren

	%
nach 24stündigem Liegen in Wasser	22,5
„ 5tägigem „ „ „	31—32
„ 6wöchigem „ „ „	31—32

Gewichtszunahme.

Bei der Wasseraufnahme verändern Galalithgegenstände ihre Form (sie verziehen sich).

Optisches Verhalten: Die Naturfarbe des Galaliths wird als „blond" bezeichnet. Außerdem wird Galalith in allen Farben und in Schwarz geliefert. Durch Polieren (s. weiter unten) wird er hochglänzend.

Elektrische Eigenschaften: In trocknem Zustand ist Galalith ein guter Isolator. Platten von 2 mm Dicke isolieren einen Strom von 16000 V.[2]). Nach Versuchen von Häkansson[3]) werden trockene weiße Platten aus Galalith (200×200 mm) von 5 mm Dicke bei 32000 Volt durchgeschlagen, entsprechende schwarze bei 40000 Volt. Durch Wasseraufnahme wird die Durchschlagsfestigkeit bedeutend geringer: während eine Platte in trockenem Zustande erst bei 22500 Volt nach 2 min durchgeschlagen wurde, erfolgte nach 24stündigem Liegen der Platte in Wasser der Durchschlag schon nach 15 sec.

Die Galalith herstellende Firma macht über die elektrischen Eigenschaften ihres Produktes folgende Angaben[4]): Nach Messungen des Physikalischen Staatslaboratoriums in Hamburg beträgt die Durchschlagsfähigkeit bei blondem Galalith 16,8, bei einer schwarzen 2 mm-Platte 15,2 und bei stärkeren Platten 12,0. Diese Zahlen bedeuten die Schlagweiten (in cm) in Luft, welche die zur Durchbohrung einer 1 cm dicken Platte notwendige elektrische Spannung haben muß. (Die entsprechenden Zahlen sind für gewöhnliche Hartgummisorten 20—30, für gewöhnliche Glasporzellansorten 15—20, so daß Galalith hinsichtlich seiner elektrischen Durchschlagsfähigkeit ungefähr auf der Höhe des Porzellans steht, dem Hartgummi aber nicht ganz gleichkommt.)

Im Gegensatz zum Zelluloid ist Galalith elektrisch nicht erregbar.

Chemisches Verhalten: Ein Lösungsmittel, das Galalith ohne tiefgehende Zersetzung löst, ist nicht bekannt. Alkalische Lösungen bringen Galalith zum Quellen. Von Öl, Alkohol, Äther, Benzin usw. wird er nicht angegriffen.

Galalith läßt sich gut färben. Zu diesem Zwecke werden die Farbstoffe der Kaseinlösung bei der Herstellung zugesetzt. Die verschiedensten Färbungen, Marmorierungen und Imitationen können auch durch Einkneten von Ruß, Korkpulver u. dgl., durch Fällung oder Versetzen mit Bleiazetat usw. erzeugt werden. Nachträglich läßt sich Galalith in allen Tönen mit warmen wäßrigen Lösungen geeigneter Teerfarbstoffe färben, denen man geringe Mengen Schwefelsäure, Essigsäure oder Milchsäure zugesetzt hat.

Das Beizen von Galalithgegenständen wird ausgeführt, indem man sie 10—30 Minuten in Lösungen von 0,05—2 g (bei Schwarz bis 5 g) Teerfarbstoff und 0,5 g konz. Schwefelsäure in 1 L Wasser kocht, mit Wasser abwäscht und gut trocknen läßt. Folgende Teerfarbstoffe eignen sich zum Beizen:

Schwarz:	Nigrosin G wasserlösl. „ D „ „ 43 903	(Agfa)
Rot:	Ponceau R (Höchster Farbwerk.) Korallenrot 91590 (Agfa)	
Dunkelgrün:	Guinea-Grün B Nr. 389 (mit Säure)	(Agfa)
Gelb:	Resorcingelb L extra Tartrazin Säuregelb G Nr. 245 wasserlöslich	(Agfa)
Braun:	Säurebraun G wasserlöslich Nr. 332 Bismarckbraun extra wasserlöslich Nr. 300	(Agfa)
Blau:	Echtblau B für Wolle wasserlösl. Nr. 296 Lichtblau für Seide wasserlösl. Nr. 967	(Agfa)
Violett:	Guineaviolett 4 B wasserlöslich Nr. 950	(Agfa)
	Hofmanns Violett (Merck).	

Um Galalith zu ätzen, läßt man auf die oberflächlich mit Wachs abgedeckten Gegenstände rauchende Schwefelsäure einwirken. Je nach der gewünschten Tiefe

der Ätzung läßt man 1—3 Stunden in der Säure. In 2—3 Stunden ist die Ätzung ½ mm tief.

Bei der *chemischen Untersuchung von plastischen Massen aus Eiweißstoffen*[5]) hat deren Nachweis und Unterscheidung die Entfernung und Identifizierzung etwa vorhandener füllender, geschmeidig machender und wasserabstoßender Stoffe vorauszugehen. Zu diesem Zwecke extrahiert man mit Wasser sowie mit einem organischen Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff oder dgl.). Die Gegenwart von Eiweiß wird durch den Nachweis von Stickstoff (nach Lassaigne mit Natrium oder durch Überführen in Ammoniak mittels Schwefelsäure) nachgewiesen. Dann wird die Feststellung der Art des vorhandenen Eiweißstoffes und der Art seiner Härtung vorgenommen. Die Lösung des Galaliths in 20%iger heißer Kalilauge (beim Lösen bleiben einige Flöckchen nicht gelöst) gibt die Biuret-Reaktion; mit alkalischer Bleilösung entsteht gelbbraune Färbung und schwache Fällung. Mit Salzsäure und Chlornatrium entsteht ein starker Niederschlag. Die quantitative Bestimmung des Kaseins erfolgt durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl.

Verarbeitung[6]): Galalith wird in Platten z. B. (40×50 cm) in Stärken von 2 mm aufwärts und in Stäben von etwa 1 m Länge und 4 mm Durchmesser aufwärts geliefert. Er läßt sich leicht sägen, bohren, drehen, fräsen, nieten, schleifen, polieren, leimen und in der Wärme biegen. Auch auf automatischen Drehbänken kann er in vorzüglicher Weise auf Massenartikel verarbeitet werden. Die Werkzeuge werden durch Galalith nur wenig abgestumpft. Das Material zeigt etwas Neigung zum Blättern.

Biegen: Die Stäbe werden zunächst in passende Längen geschnitten, abgeschliffen und poliert; dann legt man sie etwa 10 min in kaltes Wasser und darauf 5—30 min, je nach der Stärke, in heißes Wasser oder besser Mineralöl von 80—100°. Nach dem Herausnehmen werden sie rasch, aber nicht zu jäh, gebogen und in entsprechende Holzformen gelegt, in denen man sie abkühlen läßt.

Prägen: Das Material wird ohne besondere Vorbehandlung unter langsamem Druck in eine auf 100—130° erwärmte Form gepreßt.

Leimen und Kitten[7]): Zum Aufleimen von Platten auf Holz (für Möbelzwecke) wird die Rückseite der Galalithplatte gerauht, ein wenig angewärmt, mit Leim bester Qualität bestrichen und auf die ebenfalls vorgewärmte und mit Leim bestrichene Holzplatte gelegt. Man beschwert darauf die verleimten Platten und laßt sie unter Druck erkalten. Das Kitten von Galalith erfolgt, nach vorhergegangenem Rauhen, am besten mittels Fischleim, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Zinkweiß. Als Klebstoff für Galalith wird u. a. noch folgende Masse empfohlen: ein Gemisch von 10 T. Kaseinpulver, 4 T. Schellack und 8 T. Borax, das vor dem Gebrauch mit heißem Wasser übergossen wird.

Die Verzierung von Galalithwaren[8]), insbesondere die Herstellung von Tiefschnittornamenten und das Ausfüllen der Tiefschnittlinien mit Deck- oder Füllstoffen, die Herstellung von Metalleinlagen[9]), die Metallisierung[10]) und andere Verzierungsverfahren ermöglichen die Hervorbringung der verschiedensten kunstgewerblichen Effekte.

Polieren: Größere Gegenstände werden auf der Scheibe poliert. Nachdem sie gegebenenfalls geschliffen oder geschmirgelt sind, kommen sie auf den sog. Reibpuff, der mit Öl leicht befeuchtet ist. Die Gegenstände werden wiederholt mit einem zur Hälfte aus Bimsstein, zur Hälfte aus grauem Tripel bestehenden, mit Wasser und Öl gemischten Brei bestrichen. Sobald keine Risse mehr sichtbar sind, kommen die Gegenstände auf den Feinpolierpuff, der aus reinen Barchentscheiben besteht und mit wenig Poliermittel (z. B. Athos P oder Athos br D der Fa. M. Wahl, Obertshausen bei Offenbach a. M.) bestrichen ist. — Kugeln, Perlen und andere gedrehte Massenartikel werden am besten in rotierenden Fässern geschliffen und poliert, zunächst mit grobgemahlenem Bimsstein (100 g auf 1 kg Ware) zum „Scheuern" im sog. Scheuerfaß, dann zum Nachscheuern zusammen mit 100 g weichen Barchentlappen und 5 g gewöhnlichem Maschinenöl in einem zweiten Holzfaß, darauf zum Vorpolieren mit 100 g reinen Barchentlappen in einem mit Filz ausgeschlagenen Trommelfaß (nach 2stündigem Laufen wird noch auf 1 kg gedrehter Gegenstände Polierschrot Athos Ia zugefügt) und schließlich zur Erzielung von Hochglanz in einer 4., mit Filz ausgeschlagenen Tonne mit reinen Barchentlappen. Rohe Platten können auch mit der Hand poliert werden, indem man sie mittels einer Ziehklinge oder auch mit grobem Sandpapier (Nr. 2F) ebnet, mit feinerem Sandpapier (Nr. 1 und dann Nr. 00) sauber nachschleift und schließlich mit allerfeinstem Schmirgelpapier (Nr. 0000) und etwas Öl feinschleift. Das eigentliche Polieren erfolgt dann durch Verreiben des Poliermittels Athos P braun mit einem

Barchentlappen auf der vorher ganz sauber abgewischten Platte. Schließlich wird noch mit einem zweiten reinen Barchentlappen sauber nachgerieben. — Ein sehr schöner Hochglanz läßt sich auch mit Schellackpolitur erzeugen, wobei man genau wie beim Polieren von Holz verfahren kann.

Verwendung findet Galalith als Ersatz für Horn, Elfenbein, Schildpatt, Koralle, Bernstein, Hartgummi usw. in der Kammfabrikation[11]), zur Herstellung von zahlreichen Gebrauchs- und Schmuckgegenständen[12]) (Knöpfen, Griffen, Kugeln, Perlen, Ringen, Federhaltern usw.), als Klaviertastenbelag, in der Elektrotechnik für Rollen, Schalterknebel, Druckknöpfe, Stöpsel, Tüllen, Taster u. dgl.

Abfallverwertung: Die abfallenden Drehspäne werden nach Schwarzbach[13]) getrocknet, mit 20%iger Alkalilauge behandelt, und mit Wasser ausgewaschen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung wird das getrocknete Material (50 T.) mit Kasein (70 T.) und 100%iger Boraxlösung (100 T.) angerührt, erwärmt und unter Druck gesetzt oder in die gewünschte Form gebracht. Dann wird mit 40%iger Formaldehydlösung gehärtet. Die so erhaltene Kunstmasse hat dieselben Eigenschaften wie das ursprüngliche Material. — Als Füllmasse für neue Kunststoffe kann das Abfallmaterial auch in der Weise verwendet werden, daß man es staubfein zerkleinert und mit Phenolharzlösungen zu einem knetbaren Teig anrührt[14]). — Endlich kommt auch die Verwertung der Abfälle als Düngemittel in Betracht.

Galalith wird in Deutschland hergestellt von der Internationalen Galalith-Gesellschaft Hoff & Co., Harburg a. E.

Wirtschaftliches: Die tägliche Produktion soll 10000 kg (1914) erreicht haben. Der Wert der für 1913 auf 1500000 kg geschätzten Erzeugung betrug nach Stich[15]) 1913 6 Millionen, 1914 10 Millionen Mark.

Galalith hat gegenüber seinem Hauptrivalen, dem Zelluloid, den Vorzug der Feuersicherheit, den Nachteil der Hygroskopizität. In Verbindung mit seinen übrigen hervorragenden Eigenschaften hat dieser Vorzug dem Galalith zahlreiche Verwendungsgebiete erobert, die früher dem Zelluloid vorbehalten waren[16]). Insbesondere spielt Galalith dank seiner geringen elektrischen Erregbarkeit in der Kammfabrikation eine wichtige Rolle. Wie weit Schwierigkeiten der Ausgangsmaterialbeschaffung in Zukunft die Galalithfabrikation störend beeinflussen werden und in welchem Maße andere Kunststoffe (z. B. Bakelit) ihm Abbruch tun werden, läßt sich zur Zeit noch nicht übersehen.

Literatur:

A. Allgemeines:
Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, S. 597—98.
Masselon, Roberts u. Cillard, Das Zelluloid, seine Fabrikation, Verwendung und Ersatzprodukte. Übersetzt, bearbeitet und erweitert von G. Bonwitt. Berlin 1912, S. 505—07.
Zeitschrift: „Galalith", Beilage zur Zeitschrift für Drechsler.
Größere Abhandlungen:
Kunststoffe **2,** 225—27 (1912); **5,** 145—46, 158—61, 171—73, 185—86 (1915); Z. angew. Ch. **27,** I, 2 (1914).
B. Hinweise im Text:
1. DRP. 115681, 127942, 141309, 147994, 241887.
2. Bonwitt, Z. angew. Ch. **27,** I, 2 (1914).
3. Wernicke, Kunststoffe **2,** 181—83, 205 bis 207 (1912).
4. Galalith, Album der Internationalen Galalith-Gesellschaft Hoff & Co., S. 36.
5. Steinitzer, Kunststoffe **5,** 73—75, 88 bis 90 (1915); Z. angew. Ch. **28,** II 332 (1915).
6. Kunststoffe **9,** 208—09 (1919).
7. Ebenda **7,** 196 u. 251 (1917).
8. Ebenda **5,** 68 (1915); **8,** 75 (1918).
9. Ebenda **5,** 132 (1915).
10. Schwarzbach, Kunststoffe **5,** 107 (1915).
11. Kunststoffe **1,** 85—86 (1911).
12. Ebenda **1,** 376 (1911).
13. Schwarzbach, Kunststoffe **7,** 69 (1917).
14. Kunststoffe **8,** 132 (1918).
15. Techn. Rundschau **22,** 346—47 (1916); Kunststoffe **5,** 145—146 (1915); Chem. Ind. **40,** 122 (1917).
16. Jaeckel, Kunststoffe **3,** 19—20 (1913).

11a. Von anderen plastischen Massen mit Kasein als Grundlage seien hier noch angeführt:

Thomasit (DRP. 240249),

Syrolith (vgl. Kunststoffe 5, 204 (1915) und 8, 203 (1918)),

Oyogalalith (vgl. Kunststoffe **8, 203** (1918).

Der Syrolith wird von der schwedischen „Aktiebolaget Syrolith" in Eslöf fabriziert, der Oyogalalith von der französischen „Société anonyme l'Oyonnaxienne" in Oyonnax.

12. **Ernolith** ist ein von H. Blücher und E. Krause erfundener Kunststoff, der durch Einwirkung von Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, auf Hefe oder andere Abfallstoffe der Brauereiindustrie (z. B. Kühlschifftrub) hergestellt wird, die gegebenenfalls vorher mit gewissen Zusätzen (Leim, Pektinstoffe, stärkehaltige Materialien, Öle, Teerprodukte oder dgl.) versehen werden.

Als Halbfabrikat, wie es dem Verbraucher zugeführt wird, bildet es ein grauweißes bis braunes, lockeres Pulver.

Das durch Pressen erhaltene Fertigfabrikat stellt eine dunkelbraune bis schwarze, harte Masse dar.

Die *Struktur* des Ernoliths ist sehr dicht; der Bruch ist muschelig.

Spez. Gewicht des gepreßten Materials 1,33 bis 1,35.

Ernolith ist nicht entflammbar; es läßt sich nur sehr schwer verkohlen und veraschen.

In seinen Spezialmarken ist das Produkt vollkommen wasserfest. Durch Zusatz von Erdfarben können nicht nur dunkle, sondern auch lebhafte helle Farbtöne (Violett, Rot, Grün, Gelb, Grau, Braun) erzielt werden. Ferner kann man durch Zusatz organischer Farbstoffe in Lösung zum Ernolithpulver gefärbte Massen erzeugen. Auch durch Beimischen von Metallpulvern oder Metalloxyden lassen sich die verschiedensten Farbenwirkungen, Marmorierungen und Maserungen erzielen.

Trocken und verschlossen aufbewahrt ist Ernolithpulver fast unbegrenzt haltbar.

Verarbeitung: Das Halbfabrikat wird unter Erwärmung verpreßt; die Temperatur beträgt hierbei 60—140°, der niedrigste Druck 30 kg/qcm. Man kann dadurch Gegenstände in jeder gewünschten Form herstellen, wobei die zartesten Einzelheiten und die feinsten Reliefs scharf herauskommen.

Ernolith läßt sich sägen, feilen, fräsen, drehen, bohren, schleifen und polieren. Ferner lassen sich Metallteile, Gewebe z. B. Gaze, Stramin) u. dgl. einpressen.

Verwendung: Ernolith dient als Ersatz für Hartgummi, Horn, Steinnuß, Galalith, Bakelit, Resinit usw. Besonders geeignet scheint das Produkt für das graphische Gewerbe zu sein (Herstellung von Druckflächen). Aus Ernolith lassen sich ferner Matrizen fabrizieren, in denen wieder Ernolithpositive gepreßt werden können, ohne daß Matrize und Inhalt miteinander verkleben. Die neuesten Bemühungen der Erfinder gehen dahin, die Ernolithklischees auch dem Rotations- und Tiefdruck nutzbar zu machen. Auch andere Reliefs jeder Art, Knöpfe, Türklinken, Schalterkappen und Steckdosen, Pistolenschalen usw. lassen sich aus Ernolith herstellen.

Hergestellt wird das Produkt von der Ernolith-GmbH., Leipzig, und der Deutschen Ernolithfabrik GmbH., Berlin-Friedenau.

Literatur:

DRP. 275 857, 289 597, 294 856, 295 238, 302 930, 302 931, 303 133.

Chem. Ztg. **39**, 934—36 (1915); **41**, 489—90 (1917).

Kunststoffe **6**, 175—76 (1916); **9**, 17—19 (1919).

G. Bugge.

Platane s. Holz VII, 24.

Platin s. Platinmetalle.

Platingrau s. Farbstoffe I, 96.

Platinmetalle.

Übersicht:

Allgemeines: Die 6 Platinmetalle bilden zusammen mit Eisen, Nickel und Kobalt die achte Gruppe des periodischen Systems der chemischen Elemente. Nach den Atomgewichten ergibt sich folgende Gruppierung:

Ruthenium	Ru	101,7	Osmium	Os	190,9
Rhodium	Rh	102,9	Iridium	Ir	193,1
Palladium	Pd	106,7	Platin	Pt	195,2

Solange ihre Chemie, besonders die des Rutheniums, noch wenig erforscht war, hat man wiederholt geglaubt, noch weitere Platinmetalle gefunden zu haben; ja noch vor wenigen Jahren ist ein solches, das Canadium[1]), entdeckt worden. Da aber nach den neuesten theoretischen Forschungen die Entdeckung weiterer Platinmetalle nicht mehr zu erwarten ist, weil in dieser Gruppe des Systems keine Lücken mehr vorhanden sind, wird sich voraussichtlich auch die Entdeckung des Canadiums als Irrtum herausstellen.

Die Platinmetalle weisen unter sich viele Ähnlichkeiten auf; besonders groß sind diese bei je zwei im System untereinander stehenden Metallen. Alle sechs sind Edelmetalle mit sehr hohen Schmp. In ihren Verbindungen treten sie mit sehr verschiedenen Wertigkeiten auf, bilden also zahlreiche Reihen von Verbindungen. Ruthenium und Osmium sind am leichtesten oxydierbar. Sie sind ausgezeichnet durch die Bildung der flüchtigen Tetroxyde RuO_4 und OsO_4, in denen die Metalle achtwertig auftreten. Rhodium und Iridium sind in ihren wichtigsten Verbindungen dreiwertig, Palladium und Platin zwei- und vierwertig. — Ruthenium, Rhodium und Palladium, die zusammen in einer Horizontalreihe stehen, haben ein spez.

Gew. von 11,9 bis 12,6 und werden als leichte Platinmetalle bezeichnet; Osmium, Iridium und Platin sind mit spez. Gew. von 21,4 bis 22,47 die spezifisch schwersten aller bekannten Stoffe.

Das Aussehen der Metalle ist je nach ihrer Verteilungsform verschieden: die geschmolzenen Metalle sind weiß, beim Verglühen ihrer Verbindungen erhält man sie als grauen „Schwamm", beim Fällen aus Salzlösungen mit Reduktionsmitteln als schwarze, als „Mohr" bezeichnete Pulver. Besonders in dieser letzteren Form sind sie katalytisch wirksam, z. B. auf Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff. — Kolloidale Platinmetalle werden durch elektrische Zerstäubung[2]) oder durch Reduktion ihrer Salzlösungen bei Gegenwart von Schutzkolloiden[3]) erhalten; sie bilden durchscheinende schwarze Lösungen von recht großer Beständigkeit, die für katalytische Reaktionen, so insbesondere für die Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen[4]), in der wissenschaftlichen Chemie Anwendung finden.

In Sauren sind die Platinmetalle mit Ausnahme des Palladiums äußerst schwer löslich. Gemeinsame Aufschlußmethoden besonders für die fein verteilten Metalle sind das Schmelzen mit Natriumsuperoxyd sowie das Erhitzen mit Kochsalz im Chlorstrom, wobei wasserlösliche Doppelchloride entstehen.

Bei der Elektrolyse ihrer Salzlösungen erhält man die Platinmetalle in Form von grauen oder schwarzen Pulvern; nur aus Spezialbädern mit besonderen Zusätzen kann man blanke, fest an der Unterlage haftende Metallniederschlage gewinnen[5]).

Vorkommen: Die Platinmetalle kommen zusammen im Platinerz vor, das gewöhnlich 75—85% Platin und 2—5% Platinbegleitmetalle enthält; aus ihm werden sie auf nassem Wege durch komplizierte Trennungsmethoden gewonnen.

Bezugsquellen in Deutschland sind die drei Firmen W. C. Heraeus GmbH. in Hanau, G. Siebert in Hanau und Franz Eisenach & Co. in Offenbach. Präparate der Platinmetalle sind auch bei den größeren Chemikalienhandlungen erhältlich.

Über *Produktion und Preis* des Platins siehe dieses; die Preise der Platinbegleitmetalle sind bei den geringen Mengen, die gewonnen werden, stark von Angebot und Nachfrage abhängig und im allgemeinen etwas höher, als die des Platins. Besonders wertvoll sind Iridium und Rhodium.

Im folgenden wird das Platin als das bei weitem wichtigste Metall der Gruppe zuerst besprochen; daran schließen sich seine technisch wichtigen Legierungen und Verbindungen, sodann die fünf Platinbegleitmetalle.

Literatur:

1. French, Chem. News **104**, 283 (1911).
2. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901. Svedberg, Ber. chem. Ges. **39**, 1712 (1906).
3. Paal u. Amberger, Ber. chem. Ges. **37**, 124 (1904). Kalle u. Co., DRP. 157 172 (1903) u. 268 311 (1912). Skita u. Paal, Ber. chem. Ges. **42**, 1627 (1909). Skita u. Meyer, Ber. chem. Ges. **45**, 3579 (1912).
4. Paal u. Mitarbeiter, Ber. chem. Ges. **40**, 2209 (1907); **41**, 2273 u. 2281 (1908); **42**, 1553, 2239, 3930 (1909); **46**, 1297 (1913). Skita, Ber. chem. Ges. **42**, 1627 (1909); **43**, 3393 (1910); **45**, 3312, 3579 (1912).
5. Langbein, Handb. d. elektrolytischen Metallniederschläge, 6. Aufl. Leipzig 1906, S. 367—371.

1. Platin: span. platina (Verkleinerungsform von plata, Silber), franz. platine, le, engl. platinum. — Chemisches Element, Metall.

Atomgewicht 195,2[1]). Zeichen: Pt. Kristallform: regulär. Das Platinerz (gediegenes Platin) bildet selten Oktaeder und Würfel, meist unregelmäßige Körner, und besteht aus Mischkristallen des Platins mit den übrigen Platinmetallen[2]).

Die *Struktur* des reinen Platins hängt wie bei anderen Metallen vom Bearbeitungszustand ab[3]). Während der mechanischen Bearbeitung wird sie immer feinkörniger, beim Erhitzen rekristallisiert das Platin.

Schmelzpunkt 1764°[5]). Platin schmilzt im Knallgasgebläse, spratzt beim raschen Erstarren[6]).

Siedepunkt sehr hoch, nicht bestimmt. Siedet im elektrischen Ofen von Moissan[7]). Im Vakuum beginnt die Verdampfung schon bei 540°[8]). Verflüchtigt sich teilweise in sauerstoffhaltiger Atmosphäre infolge Bildung eines unbeständigen Oxyds; die Gewichtsabnahme eines Platintiegels wird erst oberhalb 1000° wägbar[9]).

Dichte 21,4[10]).

Wärmeausdehnung: linearer Ausdehnungskoeffizient 0,000009, etwa gleich dem des gewöhnlichen Bleiglases[11]). Ein Platinstab von 1 m Länge bei Zimmertemperatur ist bei —191° nur um 1,649 mm kürzer und bei 1000° nur um 10,051 mm länger[11a]). Formeln für die Ausdehnung[12]): zwischen 300° u. 1000°: $l_t = l_o \cdot (1 + 8{,}87 \cdot 10^{-6}\, t + 0{,}00132 \cdot 10^{-6}\, t^2)$; zwischen —182° und Zimmertemperatur: $l_t = l_o \cdot (1 + 9{,}053 \cdot 10^{-6}\, t + 0{,}00494 \cdot 10^{-6}\, t^2)$; zwischen —190° und + 100°: $l_t = l_o \cdot (1 + 8{,}749 \cdot 10^{-6}\, t + 0{,}003141 \cdot 10^{-6}\, t^2 - 0{,}00000694 \cdot 10^{-6}\, t^3)$; zwischen — 190° und + 16°:

$l_t = l_0 \cdot (1 + 8{,}911 \cdot 10^{-6}\, t + 0{,}00491 \cdot 10^{-6}\, t^2)$.

Wärmeleitung bei 18° 0,1664, bei 100° 0,1733[13]).

Spezif. Wärme von —190° bis +17° 0,0278[14]); von 0° bis 100° 0,030595 + 0,0000282 t[15]); von 0° bis 1500° 0,03198 + 0,0000034 t[16]).

Atomwärme 6,05[17]).

Schmelzwärme 27,18[18]).

Elastizitätsmodul nach Schaefer[19]) 16029 kg/qmm, nach Grüneisen[20]) 17080 kg/qmm; Temperatur-Koeffizient[21]) $0{,}978 \times 10^{-4}$.

Härte 4—5 (Mohssche Skala), stark abhängig vom Bearbeitungszustande: geschmolzen weicher als Kupfer, nach dem Hämmern, Walzen oder Ziehen wesentlich härter.

Zusammendrückbarkeit $0{,}4 \times 10^{-6}$ [22]). Dehnbarkeit, Zugelastizität und Zerreißfestigkeit sind stark abhängig vom Reinheitsgrad und vom Bearbeitungszustand; für reinstes Platin beträgt die

Zerreißfestigkeit eines hart gezogenen Drahtes von 1 mm Durchm. 24 kg, eines bei 1300° geglühten Drahtes 17 kg[23]).

Die *Dehnbarkeit* nimmt beim Ausglühen stark zu.

Die *Biegsamkeit* ist sehr groß; Zahlenwerte sind nicht veröffentlicht.

Gasdichtigkeit: Während Platin für alle anderen Gase undurchlässig ist, diffundiert Wasserstoff durch glühendes Platin[24]).

Durchsichtigkeit: im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums undurchlässiger, im ultraroten durchlässiger als Gold und Silber[25]).

Farbe: Grauweiß, wesentlich dunkler und unansehnlicher als Silber. — Kolloidale Platinlösungen sind tiefschwarz[4]). Sonstige optische Eigenschaften:[26])

Die *elektr. Leitfähigkeit* beträgt etwa ein Zehntel von der des Silbers; bei 0°: $9{,}94 \times 10^4$ [27]), bei 18°: $9{,}24 \times 10^4$, bei 100°: $7{,}13 \times 10^4$ [28]). Temperatur-Koeffizient zwischen 18° und 100°: 0,00384[28]). Beide sind stark abhängig vom Reinheitsgrad des Metalls: Verunreinigungen vermindern die Leitfähigkeit und erniedrigen den Temperatur-Koeffizienten[29]).

Thermoelektrische Eigenschaften: Für die Thermokraft gegen die Legierung von Pt mit 10% Rh gilt über 250° die Formel:

$e = -310 + 8{,}048\, t + 0{,}00172\, t^2$ [30]).

Ionisation von Gasen durch heißes Platin: Erhitzt man Platin in Gasen (ausgenommen Wasserstoff) auf Rotglut, so nimmt das Gas positive, das Platin negative Ladung an; dagegen wird Wasserstoff negativ geladen[31]). Im Vakuum sendet weißglühendes Platin (wie zahlreiche andere glühende Körper) Elektronen, also negative Ladungen, aus[32]).

Magnetische Eigenschaften: Platin ist sehr schwach paramagnetisch. Spezifische magnetische Suszeptibilität nach Owen + 0,8[33]).

Elektrolytische Eigenschaften: Aus seinen Salzlösungen läßt sich Platin als Edelmetall leicht elektrolytisch abscheiden. — Die kathodische Überspannung an blankem Platin ist minimal, an platiniertem = 0[34]). Dagegen ist die anodische Überspannung[35]) sehr erheblich; sie wird durch Passivität infolge Oxydbildung erklärt. Durch Platinierung wird sie herabgesetzt[36]). Als Kathodenmaterial erleidet Platin eine Auflockerung[37]); als Anodenmaterial ist es sehr widerstandsfähig, wird aber doch z. B. von konzentrierter Salzsäure etwas angegriffen[38]). — Durch Wechselstrom bei gleichzeitiger anodischer Polarisation durch Gleichstrom werden erhebliche Platinmengen gelöst[39]).

Radioaktive Eigenschaften: Platin zeigt eine minimale Radioaktivität[40]); nach Struth[41]) beträgt sie etwa $^1/_{3600}$ von der des Urans. Verhalten gegen Radioaktion: Radium erzeugt an Platin eine Sekundärstrahlung[42]). Röntgenstrahlen[43]) und Kathodenstrahlen[44]) rufen sekundäre Strahlungen des Platins hervor.

Verhalten gegen Gase: Als typisches Edelmetall gilt Platin für praktische Zwecke als nicht oxydierbar auch bei höheren Temperaturen. Jedoch ist es nicht absolut unangreifbar durch Sauerstoff: je feiner es verteilt ist, desto leichter läßt sich das Eintreten der Oxydation nachweisen. Platinmohr oxydiert sich schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Erhitzen, Platinschwamm, wenn man ihn viele Tage lang auf 420° bis 450° erhitzt; Draht und Blech müssen wiederholt auf 300° erwärmt und wieder abgekühlt werden, um eine oberflächliche Auflockerung zu erleiden und sich spurenweise zu oxydieren[45]). Da überdies die gebildete feste Lösung von Platinoxyden oberhalb 500° wieder zerfällt, ist die wissenschaftlich interessante Oxydierbarkeit des Platins praktisch bedeutungslos. — Chlor greift Platin stark an, besonders bei erhöhter Temperatur. Die Einwirkung von Brom auf glühendes Platin scheint schwach, die von Jod minimal zu sein[46]). Kohlenoxyd wird von Platinmohr absorbiert, wobei wahrscheinlich eine chemische Verbindung entsteht[47]). Ein Strom von Kohlenoxyd und Chlor führt nicht nur fein verteiltes, sondern auch kompaktes Platin bei etwa 250° in Verbindungen des Metalls mit Kohlenoxyd und Chlor über, die durch Wasser zersetzt werden. Leuchtgas greift Platin an, und zwar infolge seines Gehalts an Schwefelkohlenstoff. Die vermutlich gebildete Verbindung Pt_2CS_2 [49]) wird durch

Wasserstoff zu Platin, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff reduziert; die Folge ist eine Korrosion und Berußung des Platins. Bei einem Gehalt des Platins an Iridium und besonders an Rhodium ist die Berußung viel stärker [50]).

Verhalten gegen andere chemische Stoffe: Mit den niedrigschmelzenden Unedelmetallen wie z. B. Zinn und Blei, aber auch mit Kupfer und Silber bildet Platin leichtschmelzende Legierungen; von Metalloiden greifen Schwefel, Selen, Phosphor [51]), Arsen, Silicium und Bor das Platin an, Kohlenstoff dagegen nicht [52]). Gegen alle Säuren mit Ausnahme von heißem Königswasser ist Platin sehr widerstandsfähig. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen [53]). Die Löslichkeit in Salzsäure ist nur für fein verteiltes Platin bei Gegenwart von Sauerstoff infolge der gleichzeitig eintretenden Oxydation erheblich [54]), [55]). Auch in Schwefelsäure ist Platin nicht vollkommen unlöslich, heiße konzentrierte Säure greift es an. Die Angaben über Platinverluste bei der technischen Herstellung von konzentrierter Schwefelsäure [56]) haben an Interesse verloren, seitdem man hierfür allgemein Gold-Platinapparate verwendet, bei denen das Platin mit der Säure nicht in Berührung kommt. — Heißes Königswasser löst das Metall zu Platinchlorwasserstoff. — Schmelzende Alkalien (Ätznatron [57]), Lithiumoxyd [58]) greifen Platin an. Sehr stark wirkt Natriumsuperoxyd, fein verteiltes Platin wird vollstandig aufgelöst [59]). — Von Salzen greifen schmelzende Alkalisulfide und -nitrate, sowie Cyankalium das Platin erheblich an. Die Einwirkung von kochender Schwefelsäure wird durch Zusatz von Kaliumsulfat infolge der damit verbundenen Siedepunktserhöhung wesentlich verstärkt. [60]) Auch schmelzende Alkalikarbonate sind nicht ganz ohne Einwirkung auf Platin; nach wiederholten Karbonataufschlüssen beobachtet man an Platintiegeln eine ringförmige Korrosion, die unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs einzutreten scheint.

Katalytisches Verhalten [61]): Fein verteiltes Platin ist wohl der bekannteste katalytisch wirksame Stoff. Die wichtigsten Reaktionen sind die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser (Knallgaskatalyse), die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, die Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäureanhydrid, von Ammoniak zu Stickoxyd, die Reduktion organischer Verbindungen durch Wasserstoff.

Materialprüfung: Platin erkennt man hauptsächlich an seiner Unveränderlichkeit beim Erhitzen auf hohe Temperaturen und an seiner hohen Dichte.

Seinen *Reinheitsgrad* kann man auf physikalischem Wege durch Messung der Thermokraft gegen absolut reines Platin [62]) oder durch Feststellung des Grades der Berußung im Leuchtgasstrom [63]), auf chemischem Wege durch Auflösung in Königswasser und Fällen mit Salmiak ermitteln, wobei reines Platin eine rein hellgelbe Fällung von Platinsalmiak ergibt. Für eine genauere Untersuchung bedarf es natürlich komplizierterer chemischer Methoden [64]).

Haltbarkeit: Die Grenzen für die Haltbarkeit des Platins ergeben sich aus dem über sein Verhalten Gesagten. Leicht schmelzende Metalle, Substanzen, die Chlor, Schwefel oder Phosphor abgeben können, ätzende Alkalien und Cyankalium dürfen nicht in Platingefäßen erhitzt werden, auch ist die Berührung mit leuchtenden oder rußenden Flammen zu vermeiden; Thermoelemente sind vor der Einwirkung von Metalldämpfen durch gasdichte Montierungen zu schützen.

Bearbeitbarkeit: Platin hat außerordentlich günstige mechanische Eigenschaften. Das geschmolzene Metall wird in rechteckige oder runde Formen gegossen und mit dem Fallhammer bei heller Rotglut zu Stangen geschmiedet. Diese werden zu Blech und Draht verarbeitet, den Ausgangsformen für alle Gegenstände aus Platin. Für die Verarbeitung zu Draht wird das Metall zunächst gewalzt, dann durch Zieheisen und schließlich durch Diamanten gezogen. Durch direktes Ziehen gelangt man bis zu Draht von 0,02 mm; noch feineren Draht bis herab zu 0,001 mm Stärke kann man nach dem Verfahren von Wollaston herstellen, indem man einen dünnen Platindraht in eine dickere Silberhülle steckt, das Ganze zu feinem Draht auszieht und dann das Silber mit Salpetersäure weglöst. — Das Walzen von Blechen geschieht zwischen polierten Stahlwalzen und gestattet die Herstellung von 0,0025 mm dicken Folien. — Durch die mechanische Bearbeitung wird das Platin hart; es muß deshalb während der Arbeit von Zeit zu Zeit ausgeglüht werden. — In glühendem Zustand ist das Platin schweißbar, eine Eigenschaft, von der man häufig zwecks Vereinigung einzelner Bleche oder Drähte Gebrauch macht. Auch läßt es sich mit sich selbst, sowie mit den meisten anderen Metallen verlöten. Die Wahl des Lots richtet sich nach dem Schmelzpunkt des zweiten Metalls; für hochschmelzende Metalle kommen Legierungen von Palladium, Platin und Gold, für niedrig schmelzende die gewöhnlichen Lotsorten in Betracht. Kleine Schäden an Platingeräten kann man durch Verschweißen der Ränder oder durch Aufschweißen von Blechstückchen ausbessern.

Verwendbarkeit: Platin vereinigt in sich eine große Anzahl technisch wertvoller Eigenschaften, die ihm eine vielseitige Verwendung sichern. Als Edelmetall von sehr hohem Schmelzpunkt (1764°) und großer Widerstandsfähigkeit gegen viele Chemikalien findet es im chemischen und physikalischen Laboratorium ausgedehnte Anwendung in Form von Tiegeln, Schalen, Elektroden[65]), Drähten und anderen Geräten, ferner als Widerstandsmaterial in elektrisch geheizten Laboratoriumsöfen[66]); in der chemischen Industrie für Schwefelsäure-Konzentrationsapparate[67]) und als Anodenmaterial bei der Chloralkali-Elektrolyse zur Herstellung von Hypochloriten, Chloraten und Perchloraten[68]); in der Medizin für Injektionskanülen und für Antikathoden in Röntgenröhren; in der Zahntechnik für Platten künstlicher Gebisse und für Stifte für künstliche Zähne; in der Elektrotechnik für unoxydierbare Kontakte an Stark- und Schwachstromapparaten und für Blitzableiterspitzen; zur Messung hoher Temperaturen[69]) als Platin-Widerstandsthermometer, sowie als Pyrometer nach Le Chatelier: zwei Drähte, einer aus chemisch reinem Platin, der andere aus einer Legierung desselben mit 10 % Rhodium, sind an einem Ende verschmolzen; die Temperatur wird durch die Thermokraft des Elements bestimmt. Seine katalytische Wirksamkeit benutzt man im kleinen bei den Gasselbstzündern und den Brennstiften für die Brandmalerei, für Rauchverzehrlampen, im großen für die Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd[70]) und von Salpetersäure aus Ammoniak; hierbei wird das Platin gewöhnlich in Form von platinierten feuerfesten Stoffen (Asbest, Porzellan, Magnesiumsulfat) verwendet. Die Anwendung des Platins in der Glühlampentechnik beruht auf seinem niedrigen Ausdehnungs-Koeffizienten, der nahezu gleich dem des Bleiglases ist, und auf seiner Unoxydierbarkeit beim Erhitzen. Diese Eigenschaften ermöglichen es, die Stromzuführungsdrähte aus Platin luftdicht in Glas einzuschmelzen. Die einzige Eigenschaft des Platins, die von den meisten Verbrauchern als Nachteil unangenehm empfunden wird, nämlich sein hoher Preis, hat in den letzten Jahren vor dem Kriege eine immer zunehmende Verwendung des Metalls in der Schmuckwarenindustrie mit sich gebracht. Platin ist zwar das beste Material für Brillantfassungen, im übrigen aber wegen seiner grauweißen Farbe für Schmucksachen eigentlich nicht besonders geeignet und nur eben wegen seines hohen Werts von dieser Luxusindustrie begehrt. — Das dauernde Steigen des Platinpreises führte dazu, für die verschiedensten Verwendungsgebiete

Ersatzstoffe einzuführen, die ihren Zweck mehr oder weniger vollkommen erfüllen. Während ihre Verwendung sich im Frieden in recht bescheidenen Grenzen hielt, zwang die durch den Krieg hervorgerufene Platinknappheit viele Industrien zur Verwendung auch weniger geeigneter Ersatzstoffe. Für Laboratoriumsgeräte kommt das Quarzglas, sowie eine Legierung von 90 % Gold mit 10 % Platin in Betracht, beide besitzen aber nicht die gleiche Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen. Für die Elektroanalyse ist Tantal empfohlen[71]), von anderer Seite aber als wenig geeignet bezeichnet worden[72]). Apparate für die Schwefelsäure-Konzentration fertigt man aus Gold, weil dieses erheblich widerstandsfähiger gegen konzentrierte Schwefelsäure ist, und versieht sie nur außen mit einem dünnen Platinüberzuge zum Schutze gegen die Heizgase[67]). Anoden für die Chloralkali-Elektrolyse fertigt man auch aus Kohle, die aber viel rascher abgenutzt wird und zu Nebenreaktionen Veranlassung gibt. Für medizinische Zwecke verwendet man Stahlkanülen, in der Zahnindustrie außer Stiften aus Platindoublé solche aus den verschiedensten Edelmetall-Legierungen mit wesentlich niedrigeren Schmelzpunkten. Für Antikathoden in Röntgenröhren kommt Wolfram wegen seines hohen Schmelzpunkts in Betracht, ebenso für Starkstromkontakte; in der Schwachstromtechnik behilft man sich mit Silber oder mit Legierungen desselben mit geringem Platin- oder Palladiumgehalt. Temperaturen bis zu 1100° kann man mit Thermoelementen aus Nickel-Chrom-Legierungen, höhere Temperaturen mit optischen Pyrometern messen. — Als Kontaktsubstanzen für die Fabrikation von Schwefelsäure und Salpetersäure benutzt man Eisenoxyd und Vanadinverbindungen und begnügt sich mit geringeren Ausbeuten. Die Glühlampentechnik verwendet in ausgedehntem Maße Einschmelzdrähte aus Eisennickel-Legierungen mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten, die meist zum Schutze gegen Oxydation mit einem dünnen Platinüberzug versehen werden. Auch Wolfram und Molybdän kommen als Ersatzstoffe in Betracht. — Für Schmuckwaren sind Legierungen des Goldes mit Nickel und mit Palladium als „Weißgold" empfohlen worden[73]); während des Krieges hat eine Legierung von 90 % Palladium mit 10 % Rhodium eine Zeitlang eine Rolle als Platinersatz gespielt, bis die Vorräte an diesen Metallen erschöpft waren. —

Nebenprodukte bei der Platingewinnung sind

die übrigen Platinmetalle (siehe die folgenden Artikel).

Handelsformen sind Platinerz, technisch reines und chemisch reines Platin (von denen letzteres wegen der Schwierigkeit der Herstellung einen erheblichen Aufschlag gegenüber dem Preise des technisch reinen Metalls bedingt), in Form von Barren, Schwamm und Fabrikaten.

Handelszentren sind für Platinerz Jekaterinburg im Ural, für Platinmetalle Paris, Hanau, London und New York. Die Compagnie Industrielle du Platine in Paris beherrschte vor dem Weltkriege mindestens

Platin-Preise (in Mark das kg).

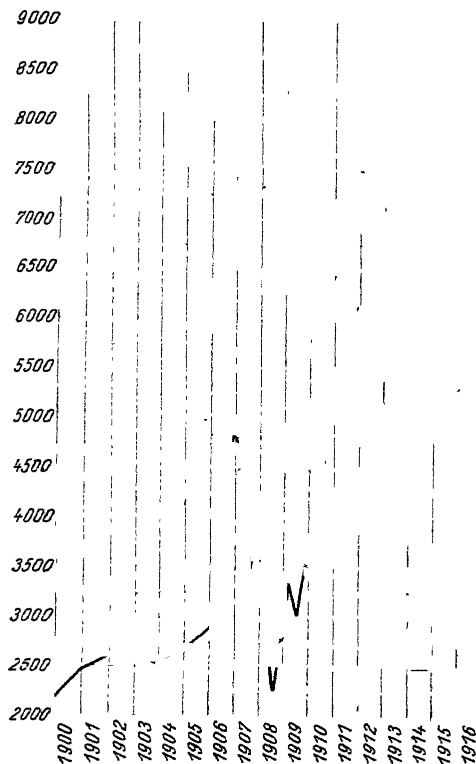


Abb. 1.

80% der russischen Erzproduktion und hatte infolgedessen entscheidenden Einfluß auf den Platinmarkt; die zukünftige Gestaltung des Markts läßt sich nicht voraussagen.

Platin wird ausschließlich aus dem Platinerz mit durchschnittlich etwa 80% Gehalt an Reinplatin gewonnen.

Fundorte von Platinerz gibt es in zahlreichen Ländern; von industrieller Bedeutung sind nur die Lagerstätten im Ural und in Columbien. (Die angeblichen deutschen Platinerzlagerstätten im Sauerland, die seit einigen Jahren viel von sich reden machen, haben leider noch nichts produziert.)

Die *Erzproduktion* betrug in den letzten Jahren vor dem Kriege schätzungsweise 6000—9000 kg jährlich, wovon der Ural etwa 95%, Columbien die restlichen 5% lieferte; genaue Angaben sind nicht möglich, weil weder aus Rußland noch aus Columbien zuverlässiges statistisches Material vorliegt. Die deutsche Einfuhr an Erz und Metall betrug nach der amtlichen Statistik 1911: 1876 und 2860 kg, 1912: 2258 und 2574 kg, 1913: 2314 und 2343 kg; die französische Erzeinfuhr aus Rußland 1910: 5878 kg, 1911: 6895 kg, 1912: 5454 kg. Die starken Schwankungen des Platinpreises seit 1880 sind aus der folgenden Kurve ersichtlich. Während die Preise bis zum Kriegsbeginn international waren, brachte die Absperrung Deutschlands von der Zufuhr zusammen mit dem großen Verbrauch für Kriegszwecke (hauptsächlich für die Ammoniakoxydation) ein starkes Ansteigen der deutschen Platinpreise mit sich; aber auch im feindlichen Auslande haben sich die Preisverhältnisse nach den vorliegenden Nachrichten ähnlich gestaltet. In Deutschland wurde Platin im September 1916 beschlagnahmt; der Ankaufspreis für Altplatin wurde amtlich auf 8000 M. für das Kilo festgesetzt und hat damit eine Höhe erreicht, die man im Frieden für undenkbar gehalten hätte.

Literatur:

1. Internationale Atomgewichts-Kommission seit 1911; Archibald, Z. anorg. Ch. **66**, 167 (1910).
2. Beck, Die Struktur des uralischen Platins, Ber. math. Klasse Leipz. Akad. Wiss. **59**, 387 (1907), Zentrbl. **1908 I**, 1645.
3. Holborn und Henning, Berl. Sitzber. **1902**, 936 (Strukturbilder). Rosenhain, Proc. Royal Soc. London **70**, 252 (1902), Zentrbl. **1902 II**, 863. Fawsitt, Proc. Royal Soc. Edinburgh **26**, 1 (1906), Zentrbl. **1907 I**, 524.
4. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.
5. Holborn u. Henning, Berl. Sitzber. **1905**, 311, Zentrbl. **1905 I**, 2111. Harker, Proc. Royal Soc. London **A 76**, 235 (1905), Zentrbl. **1905 II**, 371. Nernst u. von Wartenberg, Verh. Dtsch. phys. Ges. **8**, 48 (1906), Zentrbl. **1906 I**, 1146. Holborn u. Valentiner, Ann. Phys. **22**, 1 (1907). Day u. Sosman, Amer. Journ. Science **29**, 93 (1910), Zentrbl. **1910 I**, 1085. Waidner u. Burgess, Bull. Bur. Stand. **3**, 163 (1907), Zentrbl. **1908 I**, 341. Ruff, Ber. chem. Ges. **43**, 1564 (1910). Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Z. Instrum. **36**, 20 (1916).
6. Deville u. Debray, Ann. Chim. Phys. **56**, 419 (1859).
7. Moissan, Compt. rend. **116**, 1431 (1893) und **142**, 189 (1906), Zentrbl. **1906 I**, 645.

8. Knocke, Ber. chem. Ges. **42**, 206 (1909).
9. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 494 (1900), Zentrbl. **1900 II**, 707. Holborn u. Henning, Berl. Sitzber. **1902**, 936, Zentrbl. **1902 II**, 840. Holborn u. Austin, Berl. Sitzber. **1903**, 245, Zentrbl. **1903 I**, 916. Hulett u. Berger, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1512 (1904), Zentrbl. **1905 I**, 144. Guntz u. Bassett, Bull. Soc. Chim. **33**, 1306 (1905), Zentrbl. **1906 I**, 440. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1357 (1906), Zentrbl. **1907 I**, 6. Hillebrand, Walker u. Allen, Journ. Ind. Eng. Chem. **8** Nr. 9 (1911). Crookes, Proc. Royal Soc. London **A 86**, 461 (1912). Roberts, Phil. Mag. **25**, 270 (1913), Zentrbl. **1913 I**, 1098. Langmuir, Z. anorg. Ch. **85**, 276 (1914).
10. Veränderlichkeit der Dichte mit dem Bearbeitungszustand: Kahlbaum, Ann. Phys. **14**, 578 (1904).
11. Holborn u. Day, Ann. Phys. **2**, 509 (1900). Kamerlingh Onnes u. Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 95b, 27 (1906), Beibl. d. Ann. **31**, 771 (1907). Scheel, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 23 1907), Zentrbl. **1907 II**, 1962. Scheel u. Heuse, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 458 (1907), Zentrbl. **1907 II**, 1962. Grüneisen, Ann. Phys. **33**, 33 (1910).
11a. Henning, Ann. Phys. **22**, 638 (1907).
12. Holborn u. Day, Amer. J. Science **11**, 374 (1901); Kammerlingh Onnes u. Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 95b, 27 (1906); Scheel, Verh. Phys. Ges. **9**, 23 (1907); Scheel u. Heuse, ebenda 458.
13. Jaeger u. Dießelhorst, Wiss. Abh. PTR. **3**, 269 (1900); ferner: Hagen u. Rubens, Berl. Sitzber. **1910**, 467, Zentrbl. **1910 II**, 4.
14. Richards u. Jackson, Z. phys. Ch. **70**, 414 (1910).
15. Schlett, Ann. Phys. **26**, 201 (1908).
16. White, Amer. Journ. Science **28**, 344 (1909), Zentrbl. **1909 II**, 1789; ferner: Behn, Ann. Phys. **66**, 237 (1898) und **16**, 653 (1905); Berl. Sitzber. **1905**, 72. Zentrbl. **1905 I**, 1457. Jaeger u. Dießelhorst, Wiss. Abh. PTR. **3**, 269 (1900), Beibl. d. Ann. **25**, 20 (1901). Tilden, Proc. Royal Soc. London **71**, 220 (1903), Zentrbl. **1903 I**, 753.
17. Tilden, Chem. News **78**, 16 (1898), Ztrbl. **1898 II**, 406. Abhängigkeit von der Temperatur: Behn, Ann. Phys. **66**, 237 (1898). Richards u. Jackson, Z. phys. Ch. **70**, 414 (1910), Zentrbl. **1910 I**, 1328. Corbino, Physik. Z. **14**, 915 (1913), Zentrbl. **1913 II**, 342.
18. Violle, Compt. rend. **85**, 546 (1877).
19. Schaefer, Ann. Phys. **5**, 220 (1901); **9**, 665, 1124 (1902).
20. Grüneisen, Ann. Phys. **22**, 836 (1907); **25**, 845 (1908).
21. Waßmuth, Physik. Z. **6**, 755 (1905).
22. Grüneisen, Ann. Phys. **33**, 1239 (1910).
23. Geibel, Z. anorg. Ch. **70**, 240 (1911).
24. St. Claire-Deville u. Troost, Compt. rend. **56**, 977 und **57**, 894, 965 (1863); **59**, 102 (1864). Graham, Ann. Phys. **129**, 580 (1866). Randall, Amer. Chem. Journ. **19**, 682 (1897), Zentrbl. **1897 II**, 612. Winkelmann, Ann. Phys. **8**, 388 (1902) und **19**, 1045 (1906). Richardson, Phil. Mag. **7**, 266 und **8**, 1 (1904), Zentrbl. **1904 I**, 916 u. **II**, 401. Löwenstein, Z. phys. Chem. **54**, 717 (1906), Zentrbl. **1906 I**, 1134. Heald, Physik. Z. **8**, 659 (1907), Zentrbl. **1907 II**, 1586. Heraeus, Z. angew. Ch. **20**, 1893 (1907).
25. Hagen u. Rubens, Ann. Phys. **1**, 16 (1902).
26. Löwenstein in Gmelin-Krauts Handb. der anorg. Chemie, 7. Aufl. Bd. V Abt. 3 S. 84—92 (Heidelberg 1915). Reflexion und Absorption des Lichts: Hagen u. Rubens, Ann. Phys. **1**, 352 (1900); **8**, 1 u. 432 (1902); **11**, 873 (1903); Försterling u. Fréedericksz, Ann. Phys. **40**, 201 (1913). Brechungsexponent: Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 3. Aufl. S. 622 (Berlin 1905). Bogenspektrum: Eder u. Valenta, Wien. Sitzber. **119**, IIa 519 (1910), Zentrbl. **1910 II**, 1275. Kail, Wien Sitzber. **123**, IIa 1 (1914), Zentrbl. **1915 I**, 302. Funken- u. Bogenspektrum: Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren (Jena 1905).
27. Geibel, Z. anorg. Ch. **70**, 240 (1911).
28. Jaeger u. Dießelhorst, Wiss. Abh. PTR. **3**, 269 (1900).
29. Weitere Literatur: Holborn, Ann. Phys. **6**, 242 (1902). Dewar, Proc. Roy. Soc. London **73**, 250 (1904), Zentrbl. **1904 I**, 1313. v. Pirani, Verhdlg. Phys. Ges. **12**, 301 (1910), Zentrbl. **1910 II**, 274. Berg, Ann. Phys. **32**, 516 (1910). Nernst, Berl. Sitzber. **1911**, 306, Zentrbl. **1911 I**, 1183. Kamerlingh Onnes, Abhandl. Akad. Amsterdam **19**, 1187 (1911), Zentrbl. **1911 I**, 1492. Henning, Ann. Phys. **40**, 635 (1913), PTR, Z. Instrum. **34**, 116 (1914). Einfluß der Struktur auf die Leitfähigkeit: Kahlbaum u. Sturm, Z. anorg. Ch. **46**, 290 1905).
30. Holborn u. Day, Ann. Phys. **2**, 505 (1899). Thermokraft gegen Au, Ag, Rh, Ir, Pd: Holborn u. Day, Berl. Sitzber. **1899**, 691. Zentrbl. **1899 II**, 466. Thermokraft gegen Platin- und Palladiumlegierungen: Geibel, Z. anorg. Ch. **69**, 38 (1910) und **70**, 240 (1911).
31. Guthrie, Phil. Mag. **46**, 257 (1873). Elster u. Geitel, Ann. Phys. **16**, 193 (1882); **19**, 588 (1883); **26**, 1 (1885); **31**, 109 (1887); **35**, 315 (1889); **38**, 27 (1889). Mc Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. **10**, 241 (1900), Beibl. d. Ann. **24**, 708 (1900). Wehnelt, Ann. Phys. **14**, 437 (1904).
32. Elster u. Geitel, Ann. Phys. **37**, 315 (1889) und **38**, 27 (1889). Thomson, Phil. Mag. **48**, 547 (1899), Beibl. d. Ann. **24**, 301 (1900). Ders., Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 64 (1909), Zentrbl. **1909 I**, 1847. Mc Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 296 (1901), Beibl. d. Ann. **26**, 802 (1902). Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 386 (1901), Beibl. d. Ann. **26**, 801 (1902). Ders., Proc. Roy. Soc. **A 71**, 415 (1903), Zentrbl. **1903 I**, 1209. Ders., Phil. Trans. **201**, 516 (1903). Ders., Phil. Mag. **6**, 80

(1903), Zentrbl. **1903 II**, 321. Ders., Phil. Mag. **16**, 915, Zentrbl. **1908 II**, 1972. Ders., Phil. Mag. **20**, 547 (1910), Zentralbl. **1910 II**, 1523. Wilson, Proc. Roy. Soc. **A 72**, 272 (1903), Zentrbl. **1903 II**, 1158. Ders., Phil. Trans. **202**, 252 (1903). Fredenhagen, Ber. Sächs. Ges. Wiss. **65**, 42 (1913), Zentrbl. **1913 II**, 229.

33. Owen, Ann. Phys. **37**, 664 (1912). Weitere Literatur: Königsberger, Ann. Phys. **66**, 698 (1898). Finke, Ann. Phys. **31**, 167 (1910). Honda, Ann. Phys. **32**, 1046 (1910).
34. Thiel u. Breuning, Z. anorg. Ch. **83**, 329 (1913).
35. Bose, Z. physik. Ch. **38**, 1 (1901) und **49**, 227 (1904). Müller, Z. anorg. Ch. **26**, 1 (1901). Haber, Z. El. Chem. **8**, 539 (1902) und Z. anorg. Ch. **51**, 356 (1906). Coehn u. Osaka, Z. anorg. Ch. **34**, 86 (1903). Luther u. Brislee, Z. physik. Ch. **45**, 216 (1903) und **50**, 595 (1905). Foerster u. Piguet, Z. El. Chem. **10**, 714 (1904). Rothe, Ann. chim. phys. **1**, 215 und 289 (1904), Zentrbl. **1904 I**, 981. Tafel, Z. phys. Ch. **50**, 641 (1905). Westhaver, Z. phys. Ch. **51**, 65 (1905). Ruer, Z. El. Chem. **9**, 235 (1903); **11**, 661 (1905); **14**, 309 u. 633 (1908). Fredenhagen, Z. El. Chem. **11**, 857 (1905). Thöldte, Ann. Phys. **18**, 1061 (1905). Brunner, Z. phys. Ch. **63**, 486 (1908). Lorenz, Z. El. Chem. **15**, 206, 293, 349, 661 (1909). Foerster, Z. El. Chem. **15**, 297; Z. phys. Ch. **69**, 226 (1909). Bennewitz, Z. phys. Ch. **72**, 202 (1910). Grube, Z. El. Chem. **16**, 621 (1910) u. **18**, 189 (1912). Reichinstein, Z. El. Chem. **16**, 916 (1910).
36. Foerster u. Müller, Z. El. Chem. **8**, 515 (1902).
37. Haber, Z. anorg. Ch. **16**, 447 (1898), Z. El. Chem. **8**, 550 (1902). Sack, Z. anorg. Ch. **34**, 286 (1901).
38. Haber, Z. anorg. Ch. **16**, 438 (1898). Denso, Z. El. Chem. **8**, 147 (1902). Bran, Z. El. Chem. **8**, 197 (1902).
39. Ruer, Z. phys. Ch. **44**, 81 (1903), Z. El. Chem. **9**, 235 (1903) u. **11**, 661 (1905). Brochet u. Petit, Z. El. Chem. **11**, 441 (1905).
40. Campbell, Phil. Mag. **9**, 543 (1905) u. **11**, 206 (1906), Zentrbl. **1905 I**, 1295 u. **1906 I**, 809.
41. Strutt, Phil. Mag. **5**, 680 (1903), Zentrbl. **1903 II**, 4.
42. Paschen, Physik. Z. **5**, 502 (1904), Zentrbl. **1904 II**, 879.
43. Bestelmeyer, Ann. Phys. **22**, 429 (1907). Kaye, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 236, Zentrbl. **1907 II**, 1887. Innes, Proc. Roy. Soc. **A 79**, 442 (1907), Zentrbl. **1907 II**, 877. Laub, Ann. Phys. **26**, 718 (1908). Whiddington, Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 574, Zentrbl. **1910 II**, 1734. Ders., Proc. Roy. Soc. **A 85**, 99, Zentrbl. **1911 I**, 1781. Chapman, Proc. Roy. Soc. **A 86**, 439, Zentrbl. **1912 II**, 176. Kaufmann, Physik. Z. **14**, 387, Zentrbl. **1913 II**, 214.
44. Lenard, Ann. Phys. **15**, 485 (1904). Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 201, Zentrbl. **1913 II**, 215.
45. Wöhler, Ber. chem. Ges. **36**, 3475 (1903).
46. Hodgkinson u. Lowndes, Chem. News **58**, 158, 223 (1888), Ber. chem. Ges. Ref. **22**, 54 (1889); vgl. auch Wohler u. Streicher, Ber. chem. Ges. **46**, 1591 (1913).
47. Harbeck u. Lunge, Z. anorg. Ch. **16**, 50 (1898).
48. Schützenberger, Ann. chim. phys. **15**, 100 (1868) u. **21**, 350 (1870). Pullinger, Ber. chem. Ges. **24**, 2291 (1891). Mylius u. Foerster, Ber. chem. Ges. **24**, 2424 (1891) u. **25**, 665 (1892).
49. Schützenberger, Compt. rend. **111**, 391 (1895).
50. Mylius u. Hüttner, Z. anorg. Ch. **95**, 257 (1916).
51. Heraeus, Z. angew. Ch. **15**, 917 (1902).
52. White, Physik. Z. **8**, 325 (1907).
53. Jannek u. Meyer, Z. anorg. Ch. **83**, 71 (1913). Baxter u. Grover, Z. anorg. Ch. **87**, 353 (1914).
54. Engler u. Wöhler, Z. anorg. Ch. **29**, 1 (1902).
55. Berthelot, Compt. rend. **138**, 1297 (1904), Zentrbl. **1904 II**, 91.
56. Siehe z. B. Heraeus, Chem. Ztg. **15**, Repert. 36 (1891) u. Z. angew. Ch. **16**, 1208 (1903). Hartmann u. Benker, Z. angew. Ch. **16**, 1150 (1903). Lunge, Handbuch der Sodaindustrie (2. Aufl. Braunschweig 1893) S. 660.
57. Le Blanc u. Bergmann, Ber. chem. Ges. **42**, 4728 (1909).
58. Rieke u. Endell, Sprechsaal **43**, 683 (1910), Zentrbl. **1911 I**, 7.
59. Dudley, J. Amer. Chem. Soc. **18**, 901 (1896), Zentrbl. **1896 II**, 999 u. Amer. Chem. Journ. **28**, 64 (1902), Zentrbl. **1902 II**, 686. Leidié u. Quennessen, Bull. Soc. Chim. **27**, 179 (1902), Zentrbl. **1902 I**, 907.
60. Delépine, Compt. rend. **141**, 886 u. 1013 (1905), Zentrbl. **1906 I**, 126, 328.
61. Wöhler, Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins, Karlsruhe 1901.
62. Burgeß u. Sale, Z. anorg. Ch. **88**, 349 (1914).
63. Mylius u. Hüttner, Z. anorg. Ch. **95**, 257 (1916).
64. Mylius u. Mazzucchelli, Z. anorg. Ch. **89**, 1 (1914).
65. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5. Aufl., Berlin 1908. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1908.
66. Heraeus, Z. El. Chem. **8**, 201 u. 509 (1902).
67. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 4. Aufl., Braunschweig 1916.
68. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig 1905.
69. Burgeß u. Le Chatelier, Measurement of High Temperatures, 3. Aufl., New York 1912. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 1915.
70. Knietsch, Ber. chem. Ges. **34**, 4069 (1901).
71. Brunck, Chem. Ztg. **36**, 1233 (1912) u. **38**, 565 (1914).

72. Wegelin, Chem. Ztg. **37**, 989 (1913). Oesterheld, Z. El. Chem. **19**, 585 (1913). Arndt, Elektrotechn. Z. **35**, 190 (1914). PTR., Z. Instrum.-Kunde **34**, 194 (1914).
73. Richter, DRP. 267299 (1912)

2. Die Platinlegierungen.

Platin-Iridium: Schmp. und Dichten der Legierungen liegen zwischen denen der beiden Elemente, also höher, als beim reinen Platin. Ein Iridiumzusatz erhöht die Zugfestigkeit[1]) und die Härte des Platins, erschwert aber seine Verarbeitung. Die üblichsten Legierungen sind die mit bis zu 25% Iridium; solche mit höherem Iridiumgehalt, bis zu 50%, sind noch beschränkt verarbeitbar. Durch Ausglühen bei Temperaturen bis zu etwa 750° wird merkwürdigerweise die Zugfes'igkeit der Legierungen mit höherem Iridiumgehalt gesteigert, während sie nach dem Erhitzen auf noch höhere Temperaturen rasch abnimmt[1]).

Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen ist geringer als die des reinen Platins. — Die Unveränderlichkeit des Platins beim Glühen an der Luft wird durch einen Iridiumzusatz ungünstig beeinflußt, weil Iridium sich leichter als Platin oxydiert und verflüchtigt. Dagegen sind die Legierungen widerstandsfähiger gegen manche Chemikalien, z. B. gegen Chlor, also auch gegen Königswasser und gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Verwendung: Die in Paris aufbewahrten internationalen Einheiten der Maße und Gewichte sind aus Platin mit 10% Iridium hergestellt. Die gleiche Legierung benutzt man wegen ihrer großen Widerstandsfähigkeit zu Anoden für die technische Chloralkali-Elektrolyse. Elektrische Kontakte für Starkstrom, z. B. für Automobil- und Flugzeugmotore, fertigt man aus Legierungen mit 15—25% Ir, Injektionskanülen für medizinische Zwecke aus 20—30%iger Legierung. Für die thermoelektrische Temperaturmessung benutzt man auch Elemente mit einem Draht mit 10% Ir, doch sind diese wegen ihrer Veränderlichkeit bei höheren Temperaturen nicht so zweckmäßig wie die Platinrhodiumelemente.

Platin-Rhodium: Ein Zusatz von Rhodium beeinflußt die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Platins in ähnlicher Weise wie ein solcher von Iridium, jedoch werden Platinrhodium-Legierungen wegen der größeren Seltenheit und Kostbarkeit des Rhodiums weit weniger hergestellt. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist das thermoelektrische Pyrometer nach Le Chatelier (s. bei Platin).

Platin-Gold: Das Schmelzdiagramm der gesamten Legierungsreihe untersuchte Doerinckel[2]), die elektrischen Eigenschaften der verarbeitbaren Legierungen (mit bis zu 40% Platingehalt) Geibel[1]). Goldlegierungen mit 10 und 20% Platin finden als Ersatz für Reinplatin zur Herstellung von Geräten Anwendung und sind chemisch ebenso widerstandsfähig wie dieses, schmelzen aber viel niedriger.

Platin-Silber: Auch für diese Legierungsreihe wurde das Schmelzdiagramm von Doerinckel[2]) festgestellt. Die Legierungen bis zu einem Platingehalt von 33% lassen sich gut verarbeiten und finden als Ersatz für Reinplatin in der Schmuckindustrie und für elektrische Schwachstromkontakte, außerdem wegen des niedrigen Temperaturkoeffizienten ihrer elektrischen Leitfähigkeit für elektrische Hitzdrahtinstrumente Verwendung. Gegen Chemikalien sind sie natürlich nicht so widerstandsfähig wie Platin, werden z. B. von Salpetersäure angegriffen.

Literatur:

1. Geibel, Z. anorg. Ch. **70**, 240 (1911).
2. Doerinckel, Z. anorg. Ch. **54**, 333 (1907).

3. Platinverbindungen.

Platinchlorwasserstoffsäure (fälschlich oft Platinchlorid genannt): franz.: acide chloroplatinique; engl.: choride of platinum.

Formel: $H_2PtCl_6 . 6H_2O$.

Molekulargewicht: 518, mit 37,64% Platin, 41,10% Chlor.

Braunroter, sehr zerfließlicher fester Körper; zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser, Salzsäure und Chlor.

Bildungswärme aus $PtCl_4$ und 2HCl, $6H_2O$: 20460 cal[1]). Sehr hygroskopisch, in Wasser mit rein gelber Farbe sehr leicht löslich[2]) (bräunlicher Farbton der Lösung deutet auf einen Iridiumgehalt des verwendeten Platins). — Starke zweibasische Säure, mit Basen Salze bildend, von denen das Kalium- und das Ammoniumsalz (Platinsalmiak) schwer löslich sind.

Verwendung zur Herstellung platinhaltiger Kontaktmassen, wie Platinasbest; für galvanische Platinbäder (Platinierungsflüssigkeiten); in der Analyse zur Bestimmung von Kalium, Rubidium und Caesium, in der organischen Chemie zur Charakterisierung von Basen, deren Platindoppelsalze häufig schwer löslich sind und gut kristallisieren.

Kaliumplatinchlorür: franz.: chloroplatinite de potassium; engl.: chloroplatinite of potassium.

Formel: K_2PtCl_4.

Molekulargewicht: 415,24, mit 47,0% Platin, 18,85% Kalium, 34,15% Chlor.

Kristallisiert in rubinroten, quadratischen Prismen.

Bildungswärme aus Pt, Cl_2 und 2KCl: + 45170 cal[3]).

Lösungswarme — 12220 cal [3]).

An der Luft beständig; löslich in 108 Teilen Wasser von 16°, in 19 Teilen Wasser von 100° [4]).

Verwendung in der Photographie für die Platinotypie und die Platintonung. Als Ersatz ist im Kriege Kaliumpalladiumchlorür verwendet worden, das aber den Bildern einen mehr grünlichen Ton gibt.

Bariumplatinzyanür: franz.: platinocyanure de baryum; engl.: Barium-Platinocyanide.

Formel: $BaPtCy_4.4H_2O$,

Molekulargewicht: 512, mit 38,67% Platin.

Kristallisiert in monoklinen Prismen, und zwar aus alkalischen Lösungen von grüner, aus sauren von gelber Farbe [5]). Beim Erhitzen werden die Kristalle unter Wasserverlust erst orangefarbig, dann weiß.

Die grüne Form fluoresziert stark grungelb, besonders unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen, die gelbe nur sehr schwach.

An der Luft bestandig; in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich; die Losung ist vollkommen farblos.

Verwendung in der Rontgentechnik zur Herstellung von Leuchtschirmen.

Literatur:

1. Pigeon, Compt. rend. **110**, 80 (1890); Ann. Chim. Phys. **2**, 439 (1894).
2. Optische Eigenschaften der Lösungen: A. Hantzsch, Ber. chem. Ges. **41**, 1219 (1908). Z. physik. Ch. **72**, 363 (1910). Elektrische Leitfahigkeit der Lösungen: F. Kohlrausch, Z. physik. Ch. **33**, 266 (1900).
3. J. Thomsen, J. prakt. Ch. **15**, 435 (1877).
4. Crookes, Chem. News **9**, 37 (1864).
5. Levy, Transact. Chem. Soc. **93**, 1446 (1908); Zentrbl. **1908 I**, 1382.

4. Ruthenium: franz.: ruthénium; engl.: ruthenium. — Chemisches Element, Metall.

Atomgewicht: 101,7 [1]). Zeichen: Ru.

Schmelzpunkt nicht genau bekannt, ungefähr 2000°. Im Knallgasgebläse und im elektrischen Lichtbogen schmelzbar; spratzt stark beim Erstarren.

Siedepunkt unbekannt; siedet in Moissans elektrischem Ofen [2]).

Dichte: 12,063 [3]).

Wärmeausdehnung bei 40° 0,00000963, von 0—100° 0,00000991 [4]).

Spezifische Wärme zwischen 0° und 100° 0,0611, zwischen 0° und 20° 0,0595 [5]).

Atomwärme: 6,0. Zahlenangaben über die *Mechanischen Eigenschaften* liegen nicht vor. Diese sind für die Verwendbarkeit sehr ungünstig. Ruthenium ist sehr hart (etwa 7,5) und äußerst spröde, nicht dehnbar und nicht biegbar. Der Bruch ist kristallinisch.

Farbe: grauweiß, wie Platin. Spektrum s. [6]).

Magnetische Eigenschaften: spez. magnetische Suszeptibilität + 0,43 [7]).

Verhalten gegen Gase: Ruthenium oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, dagegen beim Erhitzen, aber lange nicht so stark wie Osmium. Bei Rotglut uberzieht es sich mit einer blauen Oxydschicht, im Knallgasgebläse verbrennt es bei Sauerstoffüberschuß zu gasförmigem Tetroxyd, dessen Bildung auch schon bei Rotglut durch den Gewichtsverlust und den auftretenden ozonähnlichen Geruch nachweisbar ist. — Chlor greift das Metall in der Hitze unter Bildung des Sesquichlorids an.

Verhalten gegen andere chemische Stoffe: Ruthenium legiert sich mit den anderen Platinmetallen, ferner mit Zink, Zinn und Kupfer, dagegen nicht mit Blei. In der Natur kommt es als Nebenbestandteil des Osmiridiums, also legiert mit diesen beiden Metallen, vor. — Säuren greifen das Ruthenium nicht an. Beim Schmelzen mit Ätzkali und Salpeter wird es unter Bildung von Kaliumruthenat aufgeschlossen; von alkalischen Hypochloritlösungen wird das fein verteilte Metall aufgelöst.

Materialprüfung: Ruthenium erkennt man an seiner Unveränderlichkeit durch Säuren und seinem Verhalten gegen alkalische Schmelzen; zu seiner genauen Bestimmung führt man es in das flüchtige Tetroxyd uber.

Bearbeitbarkeit: Ruthenium läßt sich zwar leichter schmelzen als Osmium, im übrigen aber wegen seiner großen Härte und Sprödigkeit ebenso wenig wie diese auf mechanischem Wege verarbeiten.

Technische Anwendung hat es noch nicht gefunden.

5. Rhodium: franz. u. engl.: rhodium. — Chemisches Element, Metall.

Atomgewicht 102,9 [8]). Zeichen: Rh.

Schmelzpunkt: 1970° [9]); im Knallgasgebläse schmelzbar.

Siedepunkt unbekannt; siedet in Moissans elektrischem Ofen [2]).

Dichte: 12,6 [10]).

Wärmeausdehnung siehe [11])

Härte: Rhodium ist etwas härter als Platin.

Farbe: weiß, wie Palladium. Spektrum s. [41]).

Elektrische Leitfähigkeit: spez. Widerstand bei 0° 4,70, bei 100° 6,60 [12]).

Thermoelektrische Eigenschaften: Thermokraft gegen Platin s. [13]).

Magnetische Eigenschaften: spez. magnetische Suszeptibilität + 1,1 [14]).

Verhalten gegen Gase: Rhodium ist etwas leichter oxydierbar als Platin, schwerer als die übrigen Platinmetalle. Fein verteiltes Metall oxydiert sich oberflächlich beim Erhitzen, Rhodiumblech läuft bei scharfem Glühen etwas an, geschmolzenes Metall bedeckt sich, wenn es an der Luft

erstarrt, mit einer schwarzen Oxydschicht. — Von Chlor wird fein verteiltes Rhodium bei Rotglut angegriffen. — Beim Erhitzen im Leuchtgasstrom reagiert es mit dem in dem Gase enthaltenen Schwefelkohlenstoff, und zwar viel lebhafter als das Platin[15].

Verhalten gegen andere chemische Stoffe: Mit den anderen Platinmetallen, sowie mit zahlreichen Unedelmetallen bildet Rhodium Legierungen, dagegen nimmt Gold nur etwa 1% Rhodium auf[16]. — Geschmolzenes Rhodium ist unlöslich in Säuren; das feinverteilte Metall wird von Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure, bei Luftzutritt auch von Salzsäure etwas angegriffen. Die Legierungen mit Unedelmetallen sind meist löslich in Königswasser; durch Legieren kann man also das Rhodium in Lösung bringen, ebenso durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat.

Technisch wichtige Verbindungen und Legierungen: Platin mit 10% Rhodium (s. bei Platinlegierungen).

Materialprüfung: Metallisches Rhodium kommt in der Praxis kaum vor. Seine Verbindungen sind durch die rosenrote Farbe ihrer Lösungen ausgezeichnet. Der genaue Nachweis des Rhodiums und besonders seine Trennung von anderen Platinmetallen bereitet erhebliche analytische Schwierigkeiten.

Haltbarkeit: Bei seiner Unlöslichkeit und seiner geringen Oxydierbarkeit ist Rhodium ein Metall von ganz vorzüglicher Haltbarkeit.

Bearbeitbarkeit: Rhodium läßt sich wesentlich schwerer als Platin und Palladium, etwas leichter als Iridium bearbeiten. Mit Aufwand von viel Arbeit und Vorsicht kann man es zu Blech walzen und zu Draht ziehen.

Verwendbarkeit: einer allgemeineren Verwendung des Rhodiums stehen die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung, seine Seltenheit und sein hoher Preis hindernd im Wege. Es findet fast nur in Form der Legierung von 10% Rhodium mit 90% Platin Anwendung, die den positiven Schenkel des thermoelektrischen Pyrometers nach Le Chatelier bildet (s. bei Platin).

6. Palladium: franz. u. engl.: palladium. — Chemisches Element, Metall.

Atomgewicht: 106,7[8]. Zeichen: Pd. Kristallform: dimorph, regulär und rhomboedrisch.

Schmelzpunkt: 1549°[17].

Siedepunkt (berechnet): 3387°[18]; siedet in Moissans elektrischem Ofen[2]. Palladium ist im Gegensatz zu den übrigen Platinmetallen schon bei 1300° auch in Wasserstoff-Atmosphäre merklich flüchtig[19].

Dichte: 11,9[20].

Wärmeausdehnung: zwischen —190° und + 100°: $l_t = l_0 (1 + 11{,}521 . 10^{-6} t + 0{,}005167 . 10^{-6} t^2 - 0{,}00001124 . 10^{-6} t^3)$[21].

Wärmeleitung: bei 18° 0,1683, bei 100° 0,1817[22].

Spezifische Wärme von — 186° bis + 18° 0,0528, von + 18° bis + 100° 0,059[23]; von — 190° bis + 17° 0,0515[24], von + 17° bis + 100° 0,0601[22].

Atomwärme: zwischen 18° und 100° 6,3[23].

Elastizitätsmodul: 11480 kg/qmm, Torsionsmodul 5210 kg/qmm[25].

Härte: ungefähr gleich der des Platins, vom Bearbeitungszustand abhängig.

Zusammendrückbarkeit $0{,}38 \times 10^{-6}$[26].

Zerreißfestigkeit eines hart gezogenen Drahtes von 1 mm Durchm. 30 kg[27].

Dehnbarkeit und *Biegsamkeit* sind, besonders bei ausgeglühtem Draht, groß, aber zahlenmäßig nicht bekannt.

Gasdichtigkeit: glühendes Palladium ist durchlässig für Wasserstoff.

Farbe: weiß, zwischen der des Silbers und der des Platins. Sonstige optische Eigenschaften siehe [28].

Elektrische Leitfähigkeit bei 0° $9{,}18 \times 10^4$, ihr Temperaturkoeffizient 0,00368[22].

Thermoelektrische Eigenschaften: Gegen Platin ist Palladium thermoelektrisch negativ[13]. Seine Oxydierbarkeit beim Erhitzen schließt jedoch eine Verwendung für pyrometrische Zwecke aus.

Magnetische Eigenschaften: Spez. magnetische Suszeptibilität + 5,2[14].

Elektrolytische Eigenschaften: Spannung an Palladiumanoden siehe [29], an Palladiumkathoden siehe [30].

Verhalten gegen Gase: Palladium besitzt die merkwürdige Eigenschaft, Wasserstoff unter Bildung fester Lösungen zu absorbieren, und zwar löst das geschmolzene Metall bei gewöhnlicher Temperatur das 850fache seines eigenen Volumens, fein verteiltes Metall noch erheblich mehr; beim Erhitzen wird der absorbierte Wasserstoff wieder abgegeben. — Auch Kohlenoxyd[31] und Azetylen[32] werden von Palladium gelöst. — Palladium ist beim Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre leicht oxydierbar; es geht unter Auftreten bunter Anlauffarben in Palladiumoxydul über, das aber oberhalb 860° wieder in seine Bestandteile zerfällt[33]. — Chlor greift das Palladium in der Hitze stark an.

Verhalten gegen andere chemische Stoffe: Palladium bildet mit den meisten anderen Metallen Legierungen, von denen die mit Gold[34], Silber[34], Platin[34] und Rhodium einige technische Bedeutung haben. — Es vereinigt sich mit Schwefel, Phosphor und Arsen. — Von Säuren wird Palladium erheblich leichter angegriffen als Platin; Salpetersäure, Königswasser und heiße konzentrierte Schwefelsäure lösen es auf,

fein verteiltes Metall ist auch in starker Salzsäure löslich.

Materialprüfung: Palladium unterscheidet sich von den anderen Platinmetallen durch seine Löslichkeit in Salpetersäure; die Lösung ist dunkelbraun. — In seinen Lösungen weist man es durch die Schwerlöslichkeit des schwarzen Jodürs, des weißen Zyanids, des gelben Palladosamminchlorids oder der gleichfalls gelben Doppelverbindung mit Dimethylglyoxim nach.

Haltbarkeit: Bei seiner Löslichkeit in starken Säuren ist Palladium das unedelste von den Platinmetallen. Vor Silber, mit dem es eine gewisse Ähnlichkeit im Verhalten zeigt, besitzt es den Vorzug, an der Luft wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht anzulaufen.

Bearbeitbarkeit: Palladium ist das einzige Platinbegleitmetall, das sich ebenso gut wie Platin verarbeiten läßt. Man kann es wie dieses hämmern und schweißen, zu Blech walzen und zu Draht ziehen.

Die *Verwendbarkeit* des Palladiums ist wegen seiner geringeren Widerstandsfähigkeit gegen Sauren, seiner leichteren Oxydierbarkeit und seines erheblich niedrigeren Schmp. wesentlich enger begrenzt, als die des Platins. Hauptsachlich findet es in Form von Legierungen Verwendung: ein Zusatz von 5—10% Palladium gibt dem Platin eine für die Schmuckwarenindustrie erwünschte weißere Farbe; Palladium-Rhodium (mit 90% Pd) und Weißgold (mit 10—20% Pd) sind Ersatzlegierungen für Platin (s. d.). Auch bei der Uhrenfabrikation und in der Zahnindustrie benutzt man Palladiumlegierungen. — Scheinwerferspiegel versieht man auf elektrolytischem Wege mit einem dünnen Palladiumüberzug, weil dieser im Gegensatz zum Silber an der Luft unverändert blank bleibt. — Die Fähigkeit des feinverteilten Palladiums, Wasserstoff zu okkludieren, benutzt man in der Gasanalyse zur Wasserstoffbestimmung[35], seine katalytische Wirksamkeit zur Reinigung von elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff und Sauerstoff, indem man diese über erhitzten Palladiumbimstein leitet, wobei die etwa in ihnen enthaltenen geringen Mengen von Sauerstoff bzw. Wasserstoff verbrannt werden. (Schuckert & Co., Nürnberg). Von der Möglichkeit, ungesättigte organische Verbindungen bei Gegenwart von feinverteiltem Palladium mit Wasserstoff reduzieren zu können, hat man hauptsächlich bei wissenschaftlichen Arbeiten Gebrauch gemacht, während auf dem technisch wichtigen Gebiete der Fetthärtung[36]) das weit billigere Nickel als Katalysator bevorzugt wird. — Die Durchlässigkeit des glühenden Palladiums für Wasserstoff benutzt man bei den sog. Osmoregulierungen für Röntgenröhren.

7. Osmium (von griech. ὀσμή, Geruch, wegen des stechenden Geruchs des flüchtigen Tetroxyds), franz. u. engl.: osmium. — Chemisches Element, Metall.

Atomgewicht: 190,9[8]). Zeichen: Os.

Kristallform vermutlich rhomboedrisch, wegen der Kleinheit der Kristalle nicht meßbar; Würfel oder würfelähnliche Rhomboeder[37]).

Schmelzpunkt nicht genau bekannt, etwa 2500—2600°; nur im elektrischen Lichtbogen schmelzbar[38]). Sp. unbekannt; siedet im elektrischen Ofen von Moissan am schwersten von allen Platinmetallen[2]).

Die *Dichte* ist mit 22,48[37]) die höchste aller Stoffe.

Wärmeausdehnung: linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40° 0,00000657[39]), zwischen 0° und 100° 0,00000679.

Spezifische Wärme: 0,031[40]).

Atomwärme: 5,9.

Mechanische Eigenschaften wie beim Ruthenium (s. d.), zahlenmäßig nicht bekannt.

Farbe grau mit einem Stich ins Blaue.

Spektrum siehe [41]).

Elektrische Leitfähigkeit bei 20° 10,53 × 10^4 [42]). Temperaturkoeffizient zwischen 100° und 300° 0,0042[43]).

Magnetische Eigenschaften: Osmium ist am schwächsten paramagnetisch von allen Platinmetallen, spez. magnetische Suszeptibilität 0,04[7]).

Verhalten gegen Gase: gegen Luft und Sauerstoff verhält sich Osmium nicht wie ein Edelmetall; pulverförmiges Osmium oxydiert sich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, geschmolzenes beim Erhitzen auf etwa 400°; dabei tritt der stechende Geruch des flüchtigen Osmiumtetroxyds auf[44]). — Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur auch auf fein verteiltes Osmium ohne Einwirkung, greift es aber beim Erhitzen an[45]). Beim Erhitzen mit Fluor entstehen Osmiumfluoride[46]).

Verhalten gegen andere chemische Stoffe: Mit einigen Metallen bildet Osmium Legierungen, so mit Kupfer, Quecksilber und mit den anderen Platinmetallen, dagegen nicht mit Zink, Zinn und Blei. Als Mineral findet sich das Osmium mit Iridium legiert als Osmiridium. — Von Nichtmetallen vereinigen sich Schwefel und Phosphor in der Hitze direkt mit Osmium; Brom und Jod dagegen greifen es nicht an. — Geschmolzenes Osmium wird von Säuren einschließlich Königswasser nicht angegriffen; fein verteiltes Metall ist unangreifbar durch Salzsäure, wird aber von oxydierenden Säuren in flüchtiges Tetroxyd übergeführt. Schmelzende Alkalien oxydieren es zu

osmiumsauren Salzen; Zusatz von oxydierenden Substanzen, wie Salpeter oder Natriumsuperoxyd, beschleunigt und vervollständigt die Reaktion.

Technisch wichtige Verbindungen und Legierungen: Legierungen von Platin mit 1 bis 20% Osmium können Platiniridium-Legierungen teilweise ersetzen[47]. — Osmiridium wird wegen seiner Härte für Goldfederspitzen an Füllfederhaltern und für elektrische Kontakte in beschränktem Umfang verwendet.

Materialprüfung: Pulverförmiges Osmium kann man an dem beim Erhitzen auftretenden stechenden Geruch nach Osmiumtetroxyd leicht erkennen; geschmolzenes Metall muß für die Untersuchung zunächst aufgeschlossen werden.

Bearbeitbarkeit: Osmium läßt sich wegen seiner Sprödigkeit weder zu Draht ziehen noch zu Blech walzen, also überhaupt nicht in eine zur weiteren Verarbeitung geeignete Form bringen. Die Osmiumdrähte für Glühlampen waren durch Imprägnieren von Fäden aus organischer Materie mit Osmium oder durch Verarbeitung einer Paste aus Osmiumpulver und organischen Bindemitteln zu Fäden und darauf folgendes Verglühen der organischen Substanz hergestellt[48].

Die *Verwendbarkeit* des Osmiums ist infolge seiner ungünstigen mechanischen Eigenschaften sehr beschränkt. In den Jahren 1900—1906 wurde es von der Auergesellschaft zur Herstellung der Osmiumlampe, der ersten Metallfadenlampe, verwendet; für diesen Zweck machte es sein sehr hoher Schmp. geeignet. Die Verwendung von Osmium als Katalysator für die Ammoniaksynthese[49] und für andere katalytische Reaktionen[50] ist der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentiert. Auf beiden Verwendungsgebieten ist aber Osmium rasch durch andere billigere Metalle verdrängt worden, so daß es gegenwärtig nur in Form der oben genannten Legierungen Verwendung findet.

8. Iridium: franz. u. engl.: iridium. — Chemisches Element, Metall.

Atomgewicht: 193,1[8]. Zeichen: Ir. Kristallform dimorph, regulär und rhomboedrisch.

Schmelzpunkt: ungefähr 2200—2300°[51].

Siedepunkt unbekannt; siedet in Moissans elektrischem Ofen[2].

Dichte: 22,4[20].

Wärmeausdehnung: linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen — 183° und + 18,8° 0,0000057[1], zwischen + 18,2° und + 100,3° 0,0000066[52].

Spezifische Wärme: von — 190° bis + 17° 0,0281[23], von + 17° bis + 100° 0,0324[22].

Atomwärme: zwischen + 18° und + 100° 6,2[23].

Elastizitätsmodul: 52500 kg/qmm[53].

Härte: erheblich harter als Platin.

Dehnbarkeit und *Biegsamkeit* sind bei der grob kristallinischen Struktur des Metalls sehr gering.

Farbe: weiß.

Spektrum siehe [41].

Elektrische Leitfähigkeit: Spez. Widerstand bei 0° 6,10, bei + 100° 8,31[12].

Magnetische Eigenschaften: Spez. magnetische Suszeptibilität + 0,13[14].

Verhalten gegen Gase: Fein verteiltes Iridium absorbiert Wasserstoff, ähnlich wie Platin und Palladium. — Iridium ist leichter oxydierbar als Platin. Beim Glühen bildet sich zunächst unter Auftreten dunkler Anlauffarben das nichtflüchtige Iridiumdioxyd, das jedoch oberhalb 1100° wieder in seine Elemente zerfällt[54]; außerdem aber entsteht oberhalb 700° mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße ein flüchtiges, nicht näher bekanntes endothermes Oxyd, dessen Bildung schon bei 1200° eine recht erhebliche Verflüchtigung des Iridiums in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bewirkt und seine Verwendbarkeit bei höheren Temperaturen einschränkt[55]. — Von Chlor wird Iridium in der Hitze unter Bildung von Chloriden angegriffen, die aber bei etwa 800° wieder in die Elemente zerfallen[56]. — Beim Erhitzen im Leuchtgasstrom reagiert es mit dem in dem Gase enthaltenen Schwefelkohlenstoff und wird stärker angegriffen als Platin[15].

Verhalten gegen andere chemische Stoffe: Mit den anderen Platinmetallen bildet Iridium Legierungen, dagegen legiert es sich nicht mit Gold und Silber und mit den meisten Unedelmetallen. Man kann es also nicht wie das Rhodium durch Legieren mit solchen in Lösung bringen. — Von Metalloiden vereinigen sich Schwefel und Phosphor mit Iridium. — Iridium ist unlöslich in allen Säuren und in wässrigen Alkalien. Beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat, mit Ätzkali und Salpeter, sowie mit Natriumsuperoxyd wird es angegriffen.

Technisch wichtige Verbindungen und Legierungen: Platin-Iridiumlegierungen, s. d.

Materialprüfung: Metallisches Iridium kommt in der Technik kaum vor. Es ist an seinem hohen spez. Gew. und seiner Unlöslichkeit in Säuren kenntlich. Platin-Iridiumlegierungen unterscheiden sich von reinem Platin durch ihre mit steigendem Iridiumgehalt wachsende Härte und abnehmende Löslichkeit in heißem Königswasser.

Haltbarkeit: Iridium ist wegen seiner sehr geringen Angreifbarkeit und seines hohen Schmp. ein Metall von vorzüglicher Haltbarkeit; nur gegen Sauerstoff ist es, be-

sonders oberhalb 1000°, weniger widerstandsfähig als Platin.

Bearbeitbarkeit: Iridium läßt sich nur äußerst schwer verarbeiten. Es ist sehr hart und spröde und läßt sich nicht zu Draht ziehen. In glühendem Zustande kann man es zu Blech und zu Draht von unregelmäßigem Querschnitt auswalzen.

Verwendbarkeit: Das Iridium findet als solches wegen seiner ungünstigen mechanischen Eigenschaften und seines hohen Preises nur sehr beschränkte Verwendung. Die Firma Heraeus stellt einen elektrischen Widerstandsofen für sehr hohe Temperaturen mit einem Heizrohr aus Iridium her[57]). Ferner benutzt man Iridium wegen seiner großen Härte und Widerstandsfähigkeit gelegentlich für hoch beanspruchte elektrische Kontakte, sowie für Lagerspitzen an physikalischen Apparaten und für Schreibfederspitzen. Hauptsächlich aber wird es zur Herstellung von Platin-Iridiumlegierungen (siehe d.) verwendet.

Literatur über Platinmetalle:

1. Internationale Atomgewichts-Kommission seit 1902.
2. Moissan, Compt. rend. **142**, 189 (1906); Zentrbl. **1906 I**, 645.
3. Joly, Compt. rend. **116**, 430 (1893).
4. Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125 (1869).
5. Bunsen, Ann. Phys. u. Chem. **141**, 1 (1870).
6. Paulson, Physik. Z. **16**, 81 u. 352 (1915). Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren, Jena 1905.
7. Owen, Ann. Phys. **37**, 664 (1912).
8. Internationale Atomgewichts-Kommission seit 1909.
9. v. Wartenberg, Verhdlg. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 121 (1910); Zentrbl. **1910 I**, 1099.
10. Mylius u. Dietz, Ber. chem. Ges. **31**, 3189 (1898).
11. Valentiner u. Wallot, Ann. Phys. **46**, 837 (1915).
12. Broniewski, Compt. rend. **153**, 814 (1911); Zentrbl. **1912 I**, 70.
13. Holborn u. Day, Berl. Sitzber. **1899**, 691; Zentrbl. **1899 II**, 466.
14. Owen, Ann. Phys. **37**, 664 (1912). S. auch Finke, Ann. Phys. **31**, 149 (1910) u. Honda, Ann. Phys. **32**, 1044 (1910).
15. Mylius u. Hüttner, Z. anorg. Ch. **95**, 257 (1916).
16. Roessler, Chem. Ztg. **24**, 733 (1900).
17. Holborn u. Henning, Berl. Sitzber. **1905** 311. Zentrbl. **1905 I**, 1211. Nernst u. v. Wartenberg, Verhdlg. Dtsch. Phys. Ges. **8**, 48 (1906), Zentrbl. **1906 I**, 1146. Holborn u. Valentiner, Berl. Sitzber. **1906**, 811, Zentrbl. **1907 I**, 84. Waidner u. Burgess, Bull. Bureau of Standards **3**, 163 (1907), Zentrbl. **1908 I**, 341. Day u. Sosman, Amer. Journ. Science **29**, 93 (1910), Zentrbl. **1910 I**, 1085.
18. Grüneisen, Verhdlg. Dtsch. Phys. Ges. **14**, 322 (1912). Ann. Phys. Beibl. **36**, 1237 (1912).
19. Holborn u. Austin, Berl. Sitzber. **1903**, 245, Zentrbl. **1903 I**, 916.
20. Mylius u. Dietz, Ber. chem. Ges. **31**, 3189 (1898).
21. Scheel, Verhdlg. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 23 (1907), Zentrbl. **1907 I**, 1480. Valentiner u. Wallot, Ann. Phys. **46**, 837 (1915).
22. Jaeger u. Diesselhorst, Wiss. Abh. PTR. **3**, 269 (1910).
23. Behn, Ann. Phys. **66**, 237 (1898).
24. Richards u. Jackson, Z. physik. Ch. **70**, 414 (1910), Zentrbl. **1910 I**, 1328.
25. Grüneisen, Ann. Phys. **25**, 845 (1908).
26. Richards, Z. Elektrochem. **13**, 519 (1907).
27. Geibel, Z. anorg. Ch. **69**, 38 (1910).
28. Reflexion des Lichts: v. Wartenberg, Verhdlg. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 105 (1910), Zentrbl. **1910 I**, 1098. Spektrum: Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren, Jena 1905.
29. Foerster u. Piguet, Z. Elektrochem. **10**, 714 (1904).
30. Reichinstein, Z. Elektrochem. **16**, 916 (1910). Thiel u. Breuning, Z. anorg. Ch. **83**, 329 (1913).
31. Harbeck u. Lunge, Z. anorg. Ch. **16**, 50 (1898).
32. Paal u. Hohenegger, Ber. chem. Ges. **43**, 2684 u. 2692 (1910); **46**, 128 (1915).
33. Wöhler, Z. Elektrochem. **11**, 836 (1905).
34. Ruer, Z. anorg. Ch. **51**, 315 u. 391 (1906). Geibel, Z. anorg. Ch. **69**, 38 (1910) u. **70**, 240 (1911).
35. Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl. Braunschweig 1913.
36. Bergius, Z. angew. Ch. **27**, 513 u. 522 (1914). Daselbst weitere Literatur.
37. Deville u. Debray, Compt. rend. **82**, 1076 (1876).
38. Joly u. Vèzes, Compt. rend. **116**, 577 (1893).
39. Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125 (1869).
40. Regnault, Ann. Chim. Phys. **46**, 262 (1856) u. **63**, 14 (1861).
41. Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren, Jena 1905.
42. Blau, ETZ. **26**, 196 (1905). Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl. Berlin 1905, S. 718.
43. Lombardi, ETZ. **25**, 41 (1904).
44. Sulc, Z. anorg. Ch. **19**, 332 (1899). Vèzes, Z. anorg. Ch. **20**, 230 (1899).
45. Mohrat u. Wischin, Z. anorg. Ch. **3**, 166 (1893). Ruff u. Bornemann, Z. anorg. Ch. **65**, 429, (1910).
46. Ruff u. Tschirch, Ber. chem. Ges. **46**, 929 (1913).
47. Heraeus, DRP. 239 704 (1910). Zimmermann, USA.-Pat. 1 055 119 (1913).
48. Auer von Welsbach, DRP. 138 135 (1898).
49. DRP. 223 408 (1909) u. 272 637 (1912).
50. DRP. 292 242 (1912).
51. Nernst, Z. Elektrochem. **9**, 889 (1903). Rasch, Ann. Phys. **14**, 193 (1904). Holborn u. Henning, Berl. Sitzber. **1905**,

311, Zentrbl. **1905 I,** 1211. Mendenhall u. Ingersoll, Phys. Rev. **25,** 1 (1907). Ann. Phys. Beibl. **32,** 302 (1908). v. Wartenberg, Verhdlg. Dtsch. Phys. Ges. **12,** 121 (1910), Zentrbl. **1910 I,** 1099. Ruff, Ber. chem. Ges. **43,** 1564 (1910).
52. Grüneisen, Ann. Phys. **33,** 50 (1910). S. auch Holborn u. Valentiner, Ann. Phys. **22,** 1 (1907), Valentiner u. Wallot, Ann. Phys. **46,** 837 (1915).
53. Grüneisen, Ann. Phys. **22,** 839 (1907).
54. Wöhler u. Witzmann, Z. anorg. Ch. **57,** 323 (1908).
55. Holborn u. Henning, Berl. Sitzber. **1902,** 936. Zentrbl. **1902 II,** 840. Holborn u. Austin, Berl. Sitzber. **1903,** 245, Zentrbl. **1903 I,** 916. Crookes, Proc. Royal Soc. London A **86,** 461 (1912), Zentrbl. **1912 II,** 232.
56. Wöhler u. Streicher, Ber. chem. Ges. **46,** 1577 (1913).
57. Nernst, Z. Elektrochem. **9,** 622 (1903).

W. Geibel.

Platinit s. Eisen V, 4.
Platinchlorwasserstoffsäure s. Platinmetalle.
Platinit s. Eisen V, 4, Verwendung.
Platinlegierungen s. Platinmetalle.
Platinoid s. Legierungen II, a.
Platinpapiere s. Photogr. Mat. F, 2.
Platten, photogr. s. Photogr. Mat. A.
Plattierungsmetall s. Legierungen II, a.
Pliesterlatten s. Steine V, L.
Plutonit s. Steine V, L, 3.
Pluviusin s. Plastische Massen 1.
Pniowit s. Sprengstoffe V, 7.
Pockholz s. Holz VII, 25.
Pohlmanndecken s. Steine V, C.
Poldistahl s. Eisen V, 10.
Poliermetalle für Tonwaren s. Farbstoffe II, A, 4.
Poliermittel s. Eisenoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd; Steine II, J, 5; für Stahl s. Chromoxyd.
Polierrot s. Farbstoffe I, 31; Eisenoxyd.
Polierschiefer s. Steine II, J. 5.
Polychromzemente s. Steine V, L.
Polyoxymethylen s. Aldehyde 1.
Pompejanischrot s. Farbstoffe I, 31.
Porfido s. Steine II, J, 18.
Porolith s, Steine V, K.
Porosilfarbe s. Steine V, M.
Porphyr s. ebda. II, J, 16.
Porphyrit s. ebda. II, J, 18.
Portlandzement, künstlicher s. ebda. V, A, 5 g; **natürlicher** V, A, 5, f.

Porzellan, frz.: porcelaine, pâte dure; engl.: china, porcelain.

„Porzellan" ist die Bezeichnung für jene Tonwaren, die durch Brennen von natürlichen Aluminium-Doppelsilikaten bei hoher Temperatur entstehen und die vollkommen gesinterten, dichten Scherben mit muscheligem Bruch, weiße Farbe, Transparenz, große Sprödigkeit und Härte und mechanische, sowie chemische Widerstandsfähigkeit besitzen.

Stellung des Porzellans zu anderen keramischen Erzeugnissen[1] [2]). Porzellan ist kein scharf begrenztes Erzeugnis, das sich unzweifelhaft von allen verwandten Produkten unterscheiden läßt, es kommen vielmehr zahlreiche Übergänge vor. Die nachfolgende Tabelle unterscheidet vor allem poröse und gesinterte Waren, dickscherbige und dünnwandige Waren (Baumaterialien und Geschirre), farbige und weiße Produkte. Hierbei werden die porösen Waren mit Tongut und die dichten Waren mit Tonzeug bezeichnet. (Vgl. auch Tonwaren.)

Das Material Porzellan stellt also das höchstwertige keramische Erzeugnis vor, ist aber chemisch nicht als einheitlicher Körper zu bezeichnen, sondern die Bezeichnung Porzellan ist der Sammelname für eine Gruppe von Erzeugnissen, deren Zusammensetzung sich in sehr weiten Grenzen bewegt. Die größte Bedeutung aller Porzellansorten hat das Hartporzellan errungen, sowohl in seiner Verwendung für Geräte des täglichen Lebens, als für technische und wissenschaftliche Apparate, während die zum Teil abweichenden Eigenschaften der Weichporzellane, Frittenporzellane, Knochenporzellane u. dgl. hier nur nebenbei Erwähnung finden.

Die Ausgangsmaterialien der Hartporzellanindustrie sind Kaolin, Feldspat und Quarz. Der Kaolin wird in geschlämmtem Zustand benutzt, wobei heute der größte Teil der Porzellanfabriken Kaolin bezieht, der bereits am Fundort geschlämmt wurde. Nur in Ausnahmefällen erfolgt die Schlämmung des Rohkaolins im eigentlichen Gang der Fabrikation. Quarz und Feldspat wird in den reinsten Qualitäten benutzt und reiner Gebirgsquarz und anstehender Feldspat bevorzugt. Daneben finden für Erzeugnisse geringerer Qualität in allergrößtem Umfang auch Quarzsande und Pegmatite Verwendung. Gebirgsquarz wird zur Erleichterung der notwendigen Zerkleinerung zunächst geglüht. Dann werden Quarz und Feldspat und die gelegentlich noch benutzten Zusätze, wie Kalkspat, Dolomit, Magnesit, Speckstein, künstliche Fritten u. dgl. nach den üblichen Methoden der Hartzerkleinerung unter Ausscheidung jeder Berührung mit Eisen zerkleinert und schließlich auf Kugelmühlen naß gemahlen. Der Kaolin wird im Wasser neu aufgelöst, die beiden Suspensionen im richtigen Verhältnis vereinigt, das über-

I. Tongut
(Scherben nicht durchscheinend.)

1. Baumaterial		2. Geschirr	
a) nicht weiß brennend (Ziegelei-Erzeugnisse): Ziegel, Verblender, Hohlziegel, poröse Steine, Dachziegel, Drainröhren, Bauterrakotten	b) nicht weiß brennend (feuerfeste Erzeugnisse): Chamottesteine u. Werkstücke, feuerfeste Erzeugnisse aus besonderen Stoffen, feuerfeste Hohlware	a) nicht weiß brennend (Töpferei-Erzeugnisse): antike Geschirre, Töpfergeschirr, Blumentöpfe, Wasserkühler, Lackware, sog. ordinäre Fayence, Ofenkacheln	b) weiß brennend (Steingut): Tonsteingut, dazu Tonzellen, Tonpfeifen, Kalksteingut, Feldspat- oder Hartsteingut

II. Tonzeug

A. Scherben nicht, oder nur an den Kanten durchscheinend (Steinzeug)				B. Scherben durchscheinend (Porzellan oder Weißzeug)				
1. Baumaterial		2. Geschirre		1. Baumaterial		2. Geschirre		
a) nicht weiß brennend: (Klinkerware), Klinker, Fließen, Tonröhren	b) weiß brennend: säurefeste Steine	a) nicht weiß brennend: Wannen, Tröge, chemische Gefäße	b) weiß brennend: Steinzeug, auch künstlich gefärbt, Fein-Terrakotten Wedgewoodware, Chromolith	a) nicht weiß brennend: (fehlt)	b) weiß brennend: Wandplatten, Futtersteine für Trommelmühlen usw. aus Hartporzellan	a) nicht weiß brennend: (fehlt)	b) weiß brennend: X) Hartporzellan	b) weiß brennend: Y) Weichporzellan (Knochenporzellan, Frittenporzellan, Parian, Segerporzellan.)

schüssige Wasser durch Filterpressen entfernt und die nun etwa 30% Wasser enthaltende plastische Masse in feuchtem Zustand gelagert. Bedingung für die Verwendung des Kaolins ist eine genügend große Plastizität und Bildsamkeit, sowie eine genügend reine Brennfarbe. Quarz und Feldspat sind unplastisch, daher wird an sie lediglich die Bedingung der Reinheit und weißen Brennfarbe gestellt.

Die Verarbeitung der Porzellanmasse erfolgt im wesentlichen nach drei Methoden: 1. durch Drehen der plastischen, handgerechten Masse in Gipsformen u. dgl., 2. durch Gießen der unter Zusatz von etwas Wasser und Soda verflüssigten Porzellanmasse als Gießschlicker in Gipsformen, 3. durch Stanzen der getrockneten Porzellanmasse unter Zusatz von etwas Wasser, Petroleum und Öl in Metallformen. Die nach diesen drei Verfahren hergestellten Waren werden nun bei etwa 800° verglüht. Hierbei wird sowohl das mechanisch enthaltene, als auch das in der Tonsubstanz chemisch gebundene Wasser (etwa 14%) vollkommen entfernt, die Plastizität des Rohstoffes zerstört und die bisher mögliche erneute Aufschlämmung in Wasser aufgehoben. Verglühtes Porzellan ist porös, noch leicht brüchig und zeigt eine Schwindung von wenigen Prozent gegen die ursprüngliche Formgröße.

In diesem Zustand wird das Porzellan glasiert, d. h. die verglühten Stücke werden in eine Suspension der feingemahlenen Glasur, bestimmten spez. Gewichts, eingetaucht. Infolge der Porosität des Scherbens setzt sich eine gleichmäßige, dünne Schicht über das ganze Stück an. An den Stellen, an denen das Porzellanstück aufsitzt, wird die Glasur abgeputzt, da sonst bei der im Brande folgenden Schmelzung die Ware auf der darunter befindlichen Schamottenunterlage festkleben würde. Nun erfolgt der Garbrand des Porzellans bei rund 1400°. Hierbei schwindet die Ware um etwa 15—20% ihrer Formgröße und erhält alle oben als charakteristisch bezeichneten Merkmale des Porzellans wie: Transparenz, weiße Farbe, muscheligen Bruch, große Härte usw. Der rauhe Rand, auf dem das Stück aufgestanden hat, pflegt bei Qualitätsware noch abgeschliffen und poliert zu werden.

Im Prinzip unterscheidet man zwei Dekorationsmethoden des Porzellans: 1. die Unterglasurverzierung, 2. die Aufglasurfarben.

Bei der Garbrandtemperatur des Hartporzellans von 1400° sind nur folgende Stoffe beständig und farbgebend:

Chromoxyd für Grün,
Kobaltoxyd für Blau,
Uranoxyd für Schwarz,
Gold für Rosa bis Rotbraun.

Diese Unterglasurfarben werden in geeigneter Weise vor dem Glasieren auf das Glühporzellan aufgetragen (durch Handmalerei, Schablone, Spritzen usw.). Dann erst wird das Stück glasiert und gargebrannt. Die Unterglasurfarben liegen also zwischen Porzellanscherben und Glasur. Im Gegensatz hierzu wird das Porzellan für die Aufglasurdekoration zuerst glasiert und bei 1400° gargebrannt; dann erst erfolgt die Auftragung der Aufglasurfarben auf die weiße, glänzende Glasur unter Verwendung von Terpentin, Dicköl usw. als Hilfsauftragemittel (Handmalerei, Buntdruck, Stahlstich, Spritzen usw.). Die Aufglasurfarben und Metalldekorationen, wie Gold, Silber, Platin usw., werden nun bei einer Temperatur von 700—800° eingebrannt. Durch den der Farbe zugesetzten Fluß (ein bei dieser Temperatur schmelzendes Glas) erfolgt das Festbrennen auf der Glasur. Metallisches Gold muß nach erfolgtem Brennen noch poliert werden. Entsprechend der niedrigen Brenntemperatur ist für Aufglasurzwecke eine weit größere Zahl von anorganischen Verbindungen farbgebend[57]) (s. Farbstoffe II). Eine Kombination von Aufglasurdekoration und Scharffeuer ist lediglich die Verzierung durch Kobaltoxyd. Dieses wird in geeigneter Mischung auf das fertig gargebrannte Porzellan aufgetragen und nun neuerdings bei etwa 1400° gebrannt. Hierdurch wird die Porzellanglasur weich und das schwarze Kobaltoxyd sinkt in diese weich werdende Glasur ein unter Bildung eines leuchtend blauen Aluminium-Doppelsilikates.

Die Zusammensetzung des europäischen Hartporzellans schwankt in ziemlich weiten Grenzen. Es entsteht aus Kaolin-Feldspat-Quarzmassen folgender mittlerer Zusammensetzung[illegible]):

		Durchschnitt	übliche Normalzusammensetzung
Kaolin ($Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$)	42—66%	54%	50%
Feldspat ($K_2O . Al_2O_3 . 6SiO_2$)	[illegible]—37%	[illegible]	25%
Quarz (SiO_2)	[illegible]	[illegible]	25%

Im Gegensatz hierzu haben [illegible] folgende ratio- Massen und das diesen [illegible] Zusammensetzung[illegible]).

		Durchschnitt
Tonsubstanz . . .	25—35%	30%
Quarz	41—45%	43%
Feldspat	20—35%	27%

Die Massen für englisches Knochenporzellan sind sehr verschieden zusammengesetzt, wie die nachstehende Aufstellung zeigt[4]):

Knochenasche	47	42	46	43	47	50
Pegmatit (cornish stone)	18	30	31	22	27	7
Kaolin (china clay)	30	28	23	—	23	30
Bildsamer Ton (blue clay)	—	—	—	22	—	4
Biskuitscherben	5	—	—	—	—	—
Quarz (flint)	—	—	—	13	—	3
Fritte	—	—	—	—	3	6
	100	100	100	100	100	100

Die Fritte hierzu enthält folgende Bestandteile:

Pegmatit (cornish stone) .	56	60
Quarz (flint)	20	30
Soda, kalziniert	8	—
Borax	8	10
Zinnoxyd	8	—
	100	100

Porzellan ist daher chemisch nicht als einheitlicher Körper zu betrachten, seine Zusammensetzung schwankt vielmehr zwischen weiten Grenzen, die aus der folgenden Analysen-Tabelle hervorgehen[5]):

(Tabelle s. S. 725 links.)

Die Zusammensetzung von Knochenporzellanen schwankt ebenfalls nicht unerheblich, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist[6]):

Kieselsäure	39,88	40,60	39,96	34,83
Tonerde	21,48	24,15	24,65	19,36
Phosphorsäure	—	—	—	18,65
Kalk	10,06	14,22	14,18	25,45
Magnesia	—	—,43	0,31	0,66
Phosphorsaurer Kalk und Eisenoxydul	26,44	15,32	15,39	—
Alkalien und Verlust	2,16	5,28	5,79	1,34 K_2O
	100,02	100,00	100,28	100,29

Die Zusammensetzung von Frittenporzellan wird durch folgende Analysen veranschaulicht:[7]):

Kieselsäure	76,75	74,52
Tonerde, Eisenoxyd	2,23	2,70
Kalk	13,40	16,10
Magnesia	—	0,61
Kali	5,00	3,45
Natron	2,50	2,63
	99,88	100,01

Segerporzellan besitzt nach Bourry[8]) folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	77,5%
Tonerde	17,5%
Kalk	0,3%
Magnesia	0,2%
Kali	3,8%
Natron	0,7%
	100,0%

Die Porzellanglasuren sind im allgemeinen innerhalb folgender Grenzen zusammengesetzt: RO 0,5—1,2 Al_2O_3, 6—12 SiO_2, wobei RO die basischen Flußmittel Kalk, Magnesia, Kali und Natron vorstellt. Die folgende Tabelle veranschaulicht eine Reihe von charakteristischen Glasurzusammensetzungen:

(Tabelle s. S. 726.)

Nachdem oben bereits ausgeführt wurde, daß Porzellan chemisch kein einheitlicher Körper ist, erkennen wir nun, daß es auch physikalisch bereits äußerlich als zusammengesetzter Körper erscheint. Porzellan besteht im allgemeinen aus der durchscheinenden Porzellanmasseschicht, die von einer durchsichtigen farblosen oder farbigen dünnen Glasurschicht überzogen wird. Die Glasur unterscheidet sich zwar chemisch nicht unwesentlich vom normalen Glas (siehe dieses), speziell durch ihren hohen Tonerde- und Kieselsäuregehalt, ist aber physikalisch wie das Glas als eine starre Flüssigkeit mit außerordentlich großer innerer Reibung zu bezeichnen.

Diese chemische und physikalische Uneinheitlichkeit, die wechselnde Zusammensetzung aller verschiedenen Erzeugnisse aus den über die ganze Welt verteilten, voneinander abweichenden Rohstoffen, die verschiedenen Herstellungsmethoden und Brennverfahren, wie Abkühlungsdauer er-

	Berlin, Porzellan-Manufaktur	Meißen, Porzellan-Manufaktur	Meißen, Porzellan-Manufaktur	Wien, ehemalige k. k. Porzellan-Manufaktur	Sèvres, Service-Masse	Sèvres, Skulptur-Masse	Paris	Limoges	Böhmen	Thüringen	Nymphenburg	China, Hohlware	China, Teller	China, geringere Ware	China, geringere Ware	China, geringere Ware	Japan
Kieselsäure	64,3	58,5	60,0	59,6	58,0	67,1	71,2	70,2	71,5	72,8	72,8	69,0	63,5	69,0	70,0	73,3	70,7
Tonerde	29,0	35,1	35,5	34,2	34,5	26,0	22,0	24,0	23,4	24,5	18,4	23,6	28,5	21,3	22,2	19,3	21,8
Eisenoxyd	0,6	0,8	—	0,8	—	—	0,8	0,7	—	—	2,5	1,2	0,1	3,4	1,3	2,0	2,0
Kalk	0,3	0,3	0,6	1,7	4,5	3,0	0,8	0,7	0,1	—	3,3	0,3	—	1,1	0,8	0,6	0,7
Magnesia	0,5	0,6	—	1,4	—	—	—	0,1	0,1	—	0,3	—	—	—	—	—	Spur
Kali	3,6	5,0	2,3	2,0	3,0	3,1	4,5	4,3	3,1	0,1	0,6	3,3	5,0	3,4	3,6	2,5	3,2
Natron	—	—	1,6	—	—	—	—	—	1,0	1,6	1,8	2,9	—	1,8	2,7	2,3	2,4
	98,3	100,3	100,0	99,7	100,0	99,2	99,3	100,0	99,2	99,0	99,7	100,3	97,1	100,0	100,6	100,0	100,8

klären es, daß an einem Material beobachtete chemische und physikalische Eigenschaften nicht ohne weiteres auf ein anderes Material übertragbar sind. Aus diesem Grunde werden im folgenden bei Eigenschaftsmitteilungen jeweils die Fabrikate mitgeteilt werden, soweit hierüber überhaupt Angaben vorliegen.

Gargebranntes Porzellan stellt sich unter dem Mikroskop meist als ein Gemenge von glasiger Grundsubstanz, teilweise aufgelösten Quarzteilchen und zahllosen, ein verfilztes Gerüst bildenden Sillimanitkristallen ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), sowie zahlreichen kleinen Luftbläschen vor[9]). Abb. 1 zeigt eine Kristalldruse in Serviceporzellan (bei SK. 16 gebrannt). An den vorliegenden Kristallen wurden die optischen Merkmale im Polarisationsmikroskop bestimmt.



Abb. 1.

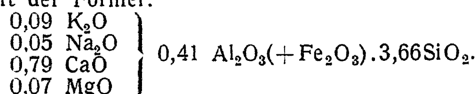
Da Porzellan seine Formgebung in rohem Zustand erhält, besitzt es in gebranntem Zustand jeweils die Form, die es vor dem Brennen erhalten hat, oder, da es sich hierbei um einen spröden und verhältnismäßig leicht zerbrechlichen Körper handelt, Bruchstücke dieser Formgebung. Hierbei pflegt der Bruch muschelig zu sein.

Die physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Entstehung des Porzellans während des Brandes sind wenig erforscht. Bis vor kurzer Zeit glaubte man, daß zunächst eine Zersetzung des Kaolins unter Wasserabspaltung erfolgte, der später eine Kieselsäureabspaltung unter Auskristallisation von Sillimanit folgte. I. W. Mellor und A. D. Holdecroft[10]) stellten jedoch fest, daß das Aluminium-Hydrosilikat oberhalb 500° in Tonerde, Kieselsäure und Wasser zerfällt und daß sich die freigewordene Tonerde bei 800° physikalisch verändert bzw. polymerisiert. E. N. Sokoloff[11]) bestätigte diese Beobachtung und fand, daß sich bei der Zersetzung auf je ein Molekul Al_2O_3 2 Molekule Wasser ausscheiden. Die Zersetzung geht bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedener Größe und Schnelligkeit vor sich

	Alte Glasur der Porzell.-Manufaktur zu Berlin	Limoges[1])		Japan[2])			China	
							Seladon-Glasur	Weiße Glasur[3])
Kieselsäure	73,24	76,11	74,99	61,97	64,96	61,56	64,88	63,40
Titansäure	—	—	—	—	—	—	1,39	Spur
Tonerde	13,97	14,61	14,80	12,92	12,74	11,56	14,33	13,04
Eisenoxyd	0,31	0,66	0,37	0,39	0,80	0,17	1,39 (Eisenoxydul)	0,71
Kalk	2,57	1,44	1,09	9,59	8,78	12,36	10,09	8,76
Magnesia	0,51	0,42	0,36	Spur	Spur	0,76	1,55	0,40
Kali	4,81	2,99	4,31	4,17	1,95	2,30	5,61	3,07
Natron	1,71	3,03	3,49	1,12	2,30	0,89	0,81	1,93
Phosphorsäure	—	—	—	0,30	0,16	—	—	CO_2 6,42
								hygr. H_2O 0,56
Glühverlust	3,83	1,23	0,65	9,91	9,19	H_2O 1,90 CO_2 8,65	—	2,05
	100,95	100,49	100,06	100,37	100,88	100,15	100,05	100,34

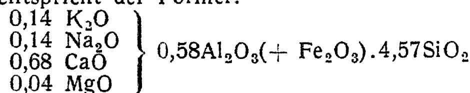
[1]) Die erste Analyse der Glasur von Limoges auch in Tonind.-Ztg, 1880 S. 169 (Segers gesammelte Schriften, S. 549), die zweite auch in Tonind.-Ztg. 1878 S. 102 (Segers gesammelte Schriften, S. 553).

[2]) Die dritte japanische Glasur von Kioto nach Wagener in Tonind.-Ztg. 1882 S. 411. Sie entspricht der Formel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}09\ K_2O \\ 0{,}05\ Na_2O \\ 0{,}79\ CaO \\ 0{,}07\ MgO \end{matrix}\right\} 0{,}41\ Al_2O_3(+Fe_2O_3).3{,}66SiO_2.$$

[3]) Die weiße chinesische Glasur nach Vogt, Recherches sur les porcelains ch noises, S. 39. Sie entspricht der Formel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}14\ K_2O \\ 0{,}14\ Na_2O \\ 0{,}68\ CaO \\ 0{,}04\ MgO \end{matrix}\right\} 0{,}58Al_2O_3(+ Fe_2O_3).4{,}57SiO_2$$

und wird durch Erhöhung der Temperatur vergrößert. Sie erfolgt in der Hauptsache zwischen 400—500° und ist bei 800° beendet. Bei 500—800° zeigt die Erhitzungskurve besondere Merkmale, aus denen Mellor und Holdecroft schließen, daß die Verlangsamung des Temperaturanstieges bei 500° einer Zersetzung unter Bildung von Wasser, freier Kieselsäure und Tonerde und die exotherme Reaktion bei 800° einer Polymerisation der Tonerde entspricht.

Porzellan wird zur Erreichung einer möglichst weißen Brennfarbe größtenteils reduzierend gebrannt, um dadurch die stets in der Porzellanmasse enthaltenen Eisenverbindungen in die weniger gefärbte Oxydulform überzuführen. Näheres über diese Vorgänge, besonders über die hierbei entstehenden Eisensilikate ist nicht bekannt. Während des Brennens schreitet die Schwindung mit steigender Temperatur fort und erreicht mit vollkommener Sinterung ihr Maximum. Da die Garbrandtemperatur des Porzellans im allgemeinen SK. 14 (= 1410°) beträgt, beginnt der Feldspat bereits erheblich früher zu schmelzen (SK. 8—9), wirkt lösend auf die durch die oben geschilderte Dissoziation entstehende Tonerde und Kieselsäure, sowie auf den in seine spez. leichtere Abart Cristobalit übergegangenen Quarz[12]). Erst über der Feldspatschmelzhitze und den hierbei vor sich gehenden Reaktionen erfolgt die Bildung des Sillimanits, entweder durch Vereinigung von Tonerde und Kieselsäure oder durch Ausscheidung der Kristalle dieser Verbindung aus dem durch Feldspatlösung entstandenen Glas. Es ist daher noch nicht entschieden, ob die Sillimanitbildung eine Entglasungserscheinung vorstellt oder nicht. Wird Porzellan wiederholt seiner Garbrandtemperatur ausgesetzt[13]), so verschwinden die Sillimanitkristalle wieder, offenbar lösen sie sich in dem kieselsäurereichen, aus Feldspat, Quarz und Tonsubstanz hervorgegangenem Glase wieder auf. Ein analoger Vorgang findet beim Erhitzen über die Garbrantemperatur hinaus statt[14]). Hierbei findet wieder eine geringe Ausdehnung der Stücke statt, weil die nun vermehrten glasigen

Bestandteile ein größeres spez. Volumen besitzen.

Die Bildung des Porzellans verläuft wahrscheinlich als exotherme Reaktion[15]).

Schmelzbarkeit: Das übliche Porzellan des Handels besitzt im allgemeinen den gleichen Erweichungspunkt wie ungefähr SK. 20. Der Kegelschmelzpunkt des Berliner Porzellans liegt bei etwa SK. 30—31, während das chemische Porzellan Marke Rosenthal gleichzeitig mit SK. 32 schmilzt. Wie bei allen Silikaten handelt es sich hier nicht um einen scharfen Schmelzpunkt[16]), sondern um eine langsam vor sich gehende Erweichung, die man als ein Produkt aus Zeit und Temperatur bezeichnen muß. Man darf annehmen, daß die Erweichungstemperatur durch verhältnismäßig geringen Druck stark herabgedrückt wird[17]). Nach Rieke[18]) beginnt beim Berliner Porzellan in Stabform, einseitig eingespannt, bereits bei 600° eine, wenn auch sehr langsame und geringe Durchbiegung; bei 800° ist diese schon wesentlich größer und bei 1000° recht bemerkbar. Trotzdem können Porzellangeräte, wie Tiegel, Abdampfschalen u. dgl. wenn sie in geeigneter Weise unterstützt werden und nicht ungünstig belastet sind, bei bis zu 1400° und darüber Verwendung finden. Rieke fand ferner, daß ein deutliches Erweichen der Glasurschicht bei 950° beginnt. Bei dieser Temperatur fangen glasierte Gegenstände, wenn sie sich berühren, deutlich an, zusammenzukleben.

Das spez. Gewicht des verglühten Porzellans beträgt etwa 2,60—2,62 und nimmt während des Garbrandes ab. Bei gargebranntem Porzellan beträgt es je nach der Zusammensetzung 2,3—2,5[19]). Das spez. Gewicht verschiedener Porzellansorten beträgt[20]):

Porzellan der Berliner Staatl. Porzellan-Manufaktur . .	2,29
„ „ Meißener Staatl. Porzellan-Manufaktur . .	2,49
„ von Sèvres	2,24
„ „ China	2,38
„ „ Rosenthal, Selb . . .	

Geschirrmasse	2,3758—2,4184	Marckwald
elektrotechnische Massen . .	2,2821—2,3545	Marckwald
Laboratoriumsporzellan	2,4413	Marckwald
Segerporzellan	2,2620	Marckwald

Der kubische Ausdehnungskoeffizient von Porzellan verschiedener Zusammensetzung schwankt etwa zwischen 0,0000045 und 0,0000065[21]).

Der lineare Ausdehnungskoeffizient beträgt[20]) [22]):

Berlin:	—191° bis 16°	0,00000177	Holborn und F. Henning
	16° „ 250°	0,00000366	
	16° „ 500°	0,000003645	
	16° „ 1000°	0,00000434	
Meißen:	0° bis 100°	0,00000269	Weinhold
Bayeux:	0°	0,000002522	Tutton
	50°	0,000003265	
	100°	0,000004008	
	120°	0,000004305	

Rosenthal, Selb:
elektrotechnische Masse 20°—100° 0,00000360 bis 0,00000479 Rieke u. Luftschitz.
Segerporzellan . . . 16°—33° . . . 0,00000697 Luftschitz.

Der Ausdehnungskoeffizient ist also nicht nur absolut kleiner, als bei den üblichen Gläsern, sowie bei Steingut und verschiedenen hochfeuerfesten Massen, sondern auch die Zunahme mit der Temperatur ist eine geringere, als in den genannten Fällen. Gute Porzellangeräte vertragen daher einen ziemlich schroffen Temperaturwechsel ohne zu zerspringen. Den Ausdehnungskoeffizienten von Glasur haben Rieke und Steger[23]) zu $81{,}3 \cdot 10^{-7}$ bestimmt.

Rosenthal, Selb:

Glasur	$403 \cdot 10^{-8}$	Rieke
Laboratoriumsporzellanglasur . .	$366 \cdot 10^{-8}$	Rieke
Spezialglasur Nr. 6959	$446 \cdot 10^{-8}$	Rieke
„ Nr. 7336	$468 \cdot 10^{-8}$	Rieke

Wie Singer[24]) ausführte, ist die Temperaturwechselbeständigkeit von Porzellan nicht als einheitlich feststehender Faktor jeder Spezialmasse zu ermitteln, sondern nur im relativen Vergleich verschiedener Sorten gleicher Formen feststellbar. Bei gleicher Masse ist die Temperaturwechselbeständigkeit um so größer, je runder die Form des Prüfungsgegenstandes ist. Je weiter sich die Stücke von der Kugelform entfernen, je schlanker und spitzer die geprüften Stücke sind, um so mehr nimmt die Temperaturwechselbeständigkeit ab. Ferner ist ein ausschlaggebender Faktor die Dicke des Scherbens[25]). Je dünner dieser ist, desto leichter werden Temperaturdifferenzen im Gegenstand selbst ausgeglichen, desto weniger Spannungen werden auftreten und desto größere Temperatursprünge wird die Masse ertragen können. Eine weitere Ursache für gute Temperaturwechselbeständigkeit liegt in der spannungsfreien Herstellung des Materials in der Dreherei, während des Trocknens und Glasierens.

Für die Zusammengehörigkeit von Porzellanmasse und Glasur ist, wie Singer nachwies[26]), nicht nur eine möglichst gute Übereinstimmung der Ausdehnungskoeffizienten notwendig, sondern in weitgehendem Maße noch Elastizität, Zähigkeit, Zug- und Druckfestigkeit beider Komponenten.

Wärmeleitung[21])[27]): Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf Zimmertemperatur (15° bis 20° C). Sie bedeuten die Wärmemenge in g-cal, welche durch einen Stab aus dem betreffenden Material pro sec hindurchgehen, wenn der Stab 1 cm lang ist, einen Querschnitt von 1 qcm besitzt und wenn die Endflächen auf einer Temperaturdifferenz von 1° C gehalten werden. Die Wärmemenge, welche durch eine Schicht aus dem betreffenden Material von Lcm Dicke in Qqcm Querschnitt in TSekunden hindurchgeht, wenn die Differenz der Temperatur zu beiden Seiten der Schicht Δ t° C beträgt, ist $K \frac{\Delta t \cdot Q}{L} T$ Gramm-Cal. Für K sind folgende Werte einzusetzen:

Porzellan:	0,0019—0,0025
Portlandzement: etwa	0,00026
Blei:	0,081
Eisen:	0,17—0,12 (je nach Kohlenstoffgehalt)
Stahl:	0,11

Das starke Erhitzen fertiger Porzellanwaren (wie Schmeztiegel u. dgl.) verursacht nur sehr geringe Gewichtsveränderungen[28]). Untersucht wurden die Marken Meißen, Rosenthal-Selb, Spandau und Berlin.

Wärmekapazität: Die nachstehenden Zahlen bedeuten die Wärmemenge, welche notwendig ist, um 1 g Substanz um 1° C anzuwärmen (spezifische Wärme):

Porzellan:	0,25
Portlandzement:	0,271
Eisen:	0,115
Blei:	0,25

Steger[29]) gibt die mittlere spezifische Wärme des Porzellans zwischen 20 und 200° mit 0,202 und zwischen 20 und 400° mit 0,221 an.

Interessant ist die Wärmekapazität pro ccm Substanz. Diese beträgt*):

Porzellan	(spez. Gewicht 2,3)	: 0,575
Zement	(,, ,, 1,5)	: 0,406
Eisen	(,, ,, 7,8)	: 0,897
Blei	(,, ,, 11,35)	: 0,352

Die Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme: Wenn ein Körper mit einem zweiten in Berührung steht, welcher eine höhere Temperatur hat, so ist die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung des ersteren Körpers proportional der Wärmekapazität desselben. Hierbei ist angenommen, daß der heißere Körper sehr schnell von außen einen Wärmeverlust ersetzt bekommt.

Die Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme ist (auf 1ccm bezogen) proportional den nachstehenden Zahlen:

Zement:	0,00064
Porzellan:	0,00331
Eisen:	0,19
Blei:	0,23

Die Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme ist also bei den verschiedenen Substanzen sehr verschieden.

Wärmehaltung: Das Vermögen eines Körpers, seine Temperatur bei Berührung mit anderen, kälteren Körpern möglichst lang zu erhalten, ist proportional der Wärmekapazität und umgekehrt proportional der Wärmeleitung. Denkt man sich einen Körper in geometrisch einfacher Gestalt, z. B. in Würfelform von 1 cm Seitenlänge mit einer Fläche an einen kälteren größeren Gegenstand grenzend, so ist der Temperaturfall dt, welchen der Würfel in einer sehr kleinen Zeit dz erleidet, proportional der Temperaturdifferenz $(t_2—t_1)$ der beiden Körper, ferner proportional der Wärmeleitfähigkeit λ der Würfelsubstanz und umgekehrt proportional der Wärme-

*) Nach einem Untersuchungsbericht von Prof. Dr. Dolezalek, Berlin.

kapazität des Würfels. Die Wärmekapazität des Würfels von 1 cm Seitenlänge ist gleich dem Produkt aus Dichte d und spezifischer Wärme σ der Würfelsubstanz. Es ist also der Temperaturfall: $\frac{dt}{dz}$ = Konst. $\frac{(t_2-t_1) \cdot \lambda}{d \cdot \sigma}$. Diese Formel drückt die Fähigkeit der Substanz aus, die Wärme abzugeben. Bestimmend für das Festhalten der Wärme (d. h. der Temperatur) durch ein Material ist also der reziproke Ausdruck, nämlich der Wert $\frac{\sigma \cdot d}{\lambda}$. Die Werte für diesen Ausdruck für verschiedene Materialien, wie Porzellan und Materialien, die damit in Verbindung verarbeitet werden, lauten:

für Porzellan λ = 0,00248 (Wärmeleitfähigkeit) daher $\frac{\sigma \cdot d}{\lambda} = \frac{0{,}258 \cdot 2{,}49}{0{,}00248} = 259$
d = 2,49 (Dichte)
σ = 0,258 (spez. Wärme)

„ Eisen λ = 0,166 (Wärmeleitfähigkeit) daher $\frac{\sigma \cdot d}{\lambda} = \frac{0{,}113 \cdot 7{,}8}{0{,}166} = 5{,}3$
d = 7,8 (Dichte)
σ = 0,113 (spez. Wärme)

„ Blei ist der Wert nach analoger Berechnung 4,3
„ Zement ist der Wert nach analoger Berechnung 1560

Da die Ziffern für Porzellan verschiedener Sorten gewisse Differenzen aufweisen, so erhält man für den obigen Ausdruck auch bei verschiedenen Materialien Werte, die über 300 hinausgehen. Man kann daher nur sagen, das Porzellan die Wärme etwa 50—60fach besser festhält als Eisen.

Die Reaktionswärme bei der Entstehung des Porzellans ist noch nicht untersucht. Nach den Ausführungen von Mulert[30]), Tammann[31]), Le Chatelier[32]) und Singer[15]) darf der Schluß gezogen werden, daß die Bildung des Porzellans als exotherme Reaktion verläuft.

Der Elastizitätsmodul des Berliner Porzellans in unglasiertem Zustand wurde von W. Steger[33]) an sechs verschiedenen Stäben gemessen. Er ergab sich zu 8167 bis 8390 kg/qmm, im Mittel also 8280. Hermsdorfer Porzellan[34]) besitzt einen Elastizitätsmodul von 5400—7100, im Mittel also 6250 kg/qmm.

Porzellan ist, wie alle gebrannten keramischen Stoffe, spröde. Nach den Untersuchungen Mühlhäusers[35]) darf angenommen werden, daß der in kaltem Zustand an und für sich spröde Scherben weißglühend eine größere Zähigkeit besitzt.

Die Härte des unglasierten Porzellans wurde von Linck[36]) mit dem Sklerometer, teils mit Stahl, teils mit Diamantspitze ermittelt. Hinter den untenstehenden Sklerometerzahlen sind in Klammern die Zahlen der Mohsschen Skala angegeben:

a) schwach verglühtes Porzellan . . . . 10— 12 (2)
b) stark verglühtes Porzellan . . . . 22— 25 (2,5)
c) unglasiert gar gebranntes Porzellan . . . . . 55— 56 (7)
d) Oberflächenschicht der Glasur . . . . 95—100 (8)
e) Inneres d. Glasurschicht 35— 40 (6,3)

Weiter verdient besonderes Interesse eine andere Untersuchungsmethode der Härte, wobei diese Eigenschaft nach Martens (Materialienkunde) als der Widerstand zu definieren ist, den ein Körper dem Eindringen eines anderen (härteren) Körpers entgegensetzt. Die auf Grund dieser Härtedefinition üblichen Härteprüfungsverfahren, nämlich das Eindringungsverfahren (Eindruck- und Einhiebverfahren) und das Ritzverfahren, ausgeführt in sehr zahlreichen Variationen, geben beim spröden Porzellan keine verwendbaren Vergleichswerte. Dagegen läßt sich die Qualität verschiedener Materialien wohl durch ihren Widerstand gegen den Sandstrahl nach dem Garyschen Verfahren beurteilen. Die Proben werden trocken dem unter 3 atm Dampfdruck stehenden Sandstrahl des Gebläses 2 Minuten lang ausgesetzt. Zur Erzielung gleichmäßiger Beanspruchung wird die kreisrund abgeblendete Angriffsfläche der Probe mit Hilfe eines Planetenradgetriebes langsam über den Sandstrahl hin und her bewegt. Die Angriffsfläche hat gewöhnlich 6 cm Durchmesser, d. h. also 28 qcm Flächeninhalt. Nun wird der Gewichtsverlust der einzelnen Materialien im Durchschnitt bestimmt. Durch Division dieser Ziffer durch das Raumgewicht erhält man den Materialverlust in ccm. Zwei Untersuchungsbeispiele veranschaulichen den Qualitätsunterschied verschiedener Massen:

Bezeichnung	Materialverlust in ccm
Isolatorenmasse H	3,3
Spezialversuchsmasse 6412	1,7

Die kubische Kompressibilität beträgt für Porzellan $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ [37]). Die erste Zahl ist gültig für quarzreichere, die zweite für feldspatreichere Porzellanmassen.

Die Bestimmung der *Druckfestigkeit* *) bei stoßfrei gesteigerter Belastung bedingt die mathematische Genauigkeit der Versuchskörper. Diese werden aus spannungsfrei gedrehten Porzellankörpern nach den Methoden der optischen Prazisionsmechanik geschnitten und geschliffen. Die geringste Abweichung von der im allgemeinen benutzten Würfelform verursacht bei sich langsam steigerndem Druck allmählich Absplitterungen einzelner Kanten, die den ursprünglich gemessenen Gesamtquerschnitt verringern und dadurch die Genauigkeit der begonnenen Messung zunichte machen. Aus diesem Grunde wurde versucht, zwischen Porzellan und der hydraulischen Druckmaschine elastischere Metallzwischenlagen einzuschalten, die zwar absolute Ziffern ausschließen, jedoch gleichmäßige und gute Vergleichswerte ergeben, auf die es vor allem ankommt. Danach beträgt die Druckfestigkeit von Porzellan wohl allgemein durchschnittlich etwa 4000—5000 kg/qcm. Nach dem heutigen Stand dieser Untersuchungsmethoden besitzt die Feststellung der reinen Druckfestigkeit keinen besonderen Wert zur charakteristischen Beurteilung keramischer Massenunterschiede. Nachstehend einige Zahlen:

Rosenthal-Selb: Elektrotechnische und Tafelgeschirrmassen . ca.	4000—5000	kg/cm^2
Hermsdorfer Hartporzellan	4780	kg/cm^2
Die Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. Nürnberg fand als Mittelwert	4250	kg/cm^2 [38])

Die Schlagdruckfestigkeit wurde mit dem Normalfallwerk von Martens bestimmt. Ein Bärgewicht bestimmten Gewichtes wurde so hoch gehoben, daß es den zurechtgeschliffenen Porzellanversuchskörper beim Herabfallen gerade zerschmetterte. Aus der Fallhöhe und der verbrauchten Arbeit läßt sich die spezifische Schlagarbeit berechnen. Von besonderem Interesse ist hierbei, daß die Prüfungsergebnisse der einzelnen Massen auch dann sehr gut, auf die Einheit umgerechnet, übereinstimmen, wenn man Porzellanversuchskörper verschiedener Größe und verschiedener Form zur Untersuchung benutzt. Nach den Stribeckschen[39]) Ergebnissen mit dem Pendelschlagwerk[40]) war dies nicht ohne weiteres anzunehmen. Es wurde festgestellt (untersucht wurden durch diese Vergleichsprüfungen die Isolatorenmasse G und H und die Weichporzellanmasse 6833), daß die Benutzung von Probekörpern von 3 ccm Inhalt spezifisch die gleichen Zahlen ergibt wie die Benutzung von Versuchsstücken von 100 ccm Inhalt (Wandstärke 4—5 cm). Diese gute Übereinstimmung der Ergebnisse veranschaulicht auch die Qualität der Masse in Beziehung auf die Gleichmäßigkeit ihrer Verarbeitung und die Homogenität des gebrannten Porzellanscherbens. Dies geht auch noch aus der Beobachtung hervor, daß das Vorhandensein der Brennoberfläche oder ihre Entfernung durch Schnitt und Schliff, also eine Auslösung latent angenommener Spannungen[41]) keinen Einfluß auf die Schlagdruckfestigkeit von Porzellan ausübt. Porzellan läßt sich in dieser Beziehung nicht mit Hartglas vergleichen[42]), bei welchem die Aufhebung der Oberflächenspannung zur Zertrümmerung des gesamten Stückes führt.

Bezeichnung	spez. Schlagarbeit cmkg/qcm
Isolatorenmasse G	98
„ H	105
Tafelgeschirrmasse	112
Laboratoriumsporzellanmasse . . .	117
Segerporzellanmasse 6833	69
Schamottehafenmasse *)	8
Schamottemasse XX *).	7
Spezialversuchsmasse 6412	146

Die Zugfestigkeit von Porzellan ist nicht ganz genau feststellbar, weil es nicht gelingt, die Versuchsstäbe so herzustellen, daß alle Teile des Querschnittes wirklich nur auf Zug beansprucht werden. Infolge geringen Verziehens der Masse im Brand tritt immer noch etwas Biegungsbeanspruchung auf.

*) Diese Untersuchungen wurden im Materialprüfungsamt in Berlin ausgeführt.

*) Diese Untersuchungen grobkeramischer Massen dienen lediglich sehr interessanten Vergleichszwecken und zeigen das Verhalten poröser Massen. Während die Schlagdruckfestigkeit dieser Schamottemassen auf etwa den 12. Teil der Ziffern für normales Porzellan sinkt, bleibt das Verhältnis der Prüfungsziffern beider Materialien für die Schlagbiegungsfestigkeit etwa wie 1 : 3.

Deshalb stellen die bisher gefundenen Zugfestigkeitsziffern für

Rosenthal-Isolatorenmasse H	261—274	kg/qcm
Segerporzellan 6833 (überfeuert)	158	,,

wohl annähernd die richtigen Werte vor, können aber zurzeit keinen Anspruch auf absolute Korrektheit erheben. Genauere Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Dagegen kann man wohl behaupten, daß die in der Literatur[34]) sich häufig wiederholenden, sechs- bis achtmal so hohen Zahlen der Wirklichkeit nicht entsprechen.

Die Biegefestigkeit (Biegungsmoment), ermittelt durch Widerstandsmoment ergab für Hermsdorfer Porzellan

im Mittel . . . . . . 490 kg/qcm.[34])

Rosenthal-Porzellan wurde vom Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem untersucht. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

Isolatorenmasse G	590	kg/qcm
,, H	540	,,
Tafelgeschirrmasse	640	,,
Laboratoriumsporzellanmasse	410	,,
Hartporzellan Nr. 6292	520	,,
Spezialversuchsmasse 6412	980	,,

Es zeigen sich also sehr beträchtliche und recht interessante absolute Unterschiede der Biegefestigkeiten der einzelnen Massen, die noch charakteristischer werden durch die Gegenüberstellung der Biegefestigkeitsziffern im Schlagversuch (s. u.).

Zur Bestimmung der *Schlagbiegefestigkeit* dient ein Pendelhammer bekannten Gewichts[40]), der aus einer bestimmten Höhe herabfällt und in seiner tiefsten Lage auf den auf zwei Metallschneiden festen Abstandes aufliegenden Porzellanstab auftrifft. Die Größe des Pendelhammers und der Durchmesser des gewählten Porzellanstabes müssen so beschaffen sein, daß das aus bestimmter Höhe herabfallende Pendel den Probestab ohne weiteres zerschlägt. Hierbei wird eine bestimmte Arbeit verbraucht und dem schwingenden Pendel entzogen. Der Rest der kinetischen Energie des Pendels wird bei dem Hinüberschwingen des Pendels nach der anderen Seite wieder in potentielle Energie verwandelt und durch Mitnahme eines Zeigers gemessen. Je größer der Widerstand und die Zähigkeit des verwendeten Materials ist, desto mehr Schlagarbeit wird zur Zerstörung des Probekörpers aufgewendet und desto weniger weit schwingt der Pendel nach der anderen Seite aus. Daraus errechnet sich dann die spezifische Schlagarbeit der einzelnen Materialien:

Bezeichnung	Verbrauchte Schlagarbeit, spezifisch	
Isolatorenmasse G	0,90	cmkg/qcm
,, H	0,95	,,
Tafelgeschirrmasse	1,36	,,
Laboratoriumsporzellanmasse	1,23	,,
Hartporzellan Nr. 6292	0,08	,,
Segerporzellan Nr. 6833	1,00	,,
Spezialversuchsmasse Nr. 6412	2,40	,,
Nr. 6048	1,61	,,
Schamottehafenmasse**)	0,34	,,
Schamottemasse XX**)	0,33	,,

Die Zahlen dieser und der Tabelle über Schlagdruckfestigkeit sprechen für sich und veranschaulichen den Wert der geschilderten Prüfungsmethoden. Hierbei ist lediglich darauf hinzuweisen, daß wohl die Tafelgeschirrporzellanmasse höhere Ziffern für die Schlagdruck- und die Schlagbiegefestigkeit aufweist als die Isolatorenmassen G und H, daß sich die letzteren jedoch in besonderer Weise für die Herstellung dickwandiger Qualitätswaren eignen.

Die Torsionsfestigkeit des Porzellans wurde bisher noch nicht bestimmt. Diese Ermittlung ist bei tadellos geschliffenen Versuchskörpern verhältnismäßig leicht möglich. Vom Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem für die Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G. ausgeführte Versuche ergaben folgende Werte:

Isolatorenmasse G	481	kg/qcm
,, H	500	,,
Laboratoriumsporzellanmasse	500	,,
Segerporzellanmasse 6833	430	,,

(Die Torsionsfestigkeit von Gußeisen gleicher Querschnittsform ist 2228 kg/qcm, von Beton 3 57 kg/qcm.)

Die Scherfestigkeit wurde an der Rosenthal-Isolatorenmasse H mit Hilfe des Lochverfahrens zu 508 kg/qcm festgestellt. Es gelang bei allen Versuchen kreisförmige Tafeln von Matrizen-Durchmesser auszuscheren, welche in sich weder Risse noch sonstige Beschädigungen zeigten. Die Resultate können jedoch noch nicht als einwandfrei angesprochen werden, da die jetzige Versuchsform noch nicht genügend ausgebildet ist.

Gasdichtigkeit: Porzellan ist bei gewöhnlicher Temperatur gasdicht, obwohl es mikroskopische Luftbläschen enthält, die jedoch miteinander nicht in Verbindung stehen. Porzellan kann daher vollkommen evakuiert werden. (Die Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co. A.-G. in Selb und die Staatl. Porzellanmanufaktur in Berlin stellen doppelwandige, evakuierte Gefäße

aus Porzellan als Transport- und Tauchgefäße für flüssige Luft her.) Die Gasdichtigkeit des Berliner Porzellans bei hoher Temperatur wurde von Rieke[39]) ermittelt. Er fand, daß Rohre bis 1300° vollkommen gasdicht waren, bei 1400° einem Unterdruck von 30 mm Quecksilber standhielten und bei weiterer Steigerung der Temperatur durch den äußeren Überdruck zusammengedrückt wurden.

Die Farbe des Porzellans hängt von dem Gehalt an Eisen- und Titanverbindungen und von der Art des Brennens ab[19]). In reduzierender Ofenatmosphäre gebranntes Porzellan, welches arm an Eisen und Titan ist, zeigt eine vollkommen weiße Farbe. Weniger reine Porzellane besitzen, besonders wenn sie nicht in der richtigen Weise gebrannt werden, gelbliche oder graugelbe Farbe. Ein hervorragend weißes Porzellan enthalt nach Rieke und Betzel[40]) 0,34 % Fe_2O_3 und 0,10 % TiO_2, während das stark gelblich gefärbte technische Porzellan der Berliner Porzellanmanufaktur 0,82 % Fe_2O_3 und 0,31 % TiO_2 enthalt. H. Hope[41]) schließt aus seinen Versuchen, daß ein geringer Magnesiumgehalt und in noch höherem Maße ein geringer Zinkgehalt die Erzeugung einer weißen Farbe begünstigt. Die Farbe gelblicher Porzellane nimmt beim Erhitzen an Tiefe zu[18]), beim Erkalten tritt jedoch die ursprüngliche Färbung wieder auf.

Optisches Verhalten: Das Verhalten eines Porzellan-Dünnschliffes in polarisiertem Licht wird durch seinen Gehalt an Sillimanit charakterisiert, der eine hohe positive Doppelbrechung besitzt. Gelegentlich beteiligen sich neben den Sillimanitmikrolithen an der Zusammensetzung der Grundmasse noch zwei Gläser, ein farbloses und ein durch Eisenverbindungen dunkel gefärbtes. Beide Gläser fallen durch ein verhältnismäßig hohes Brechungsvermögen auf.

*Elektrisches Verhalten**): Bei jedem Isolator hat man zwischen der Oberflächenleitfähigkeit, dem spezifischen Leitwert des Materials und der spezifischen Durchschlagsfestigkeit zu unterscheiden. Hierzu tritt als Charakteristikum noch die Dielektrizitätskonstante.

1. Die Oberflächenleitfähigkeit ist die Leitfähigkeit der auf der Oberfläche des Isolators ruhenden dünnen Schicht, gebildet aus niedergeschlagener Feuchtigkeit, aus Fetten und anderen Unreinigkeiten. Die Oberflächenleitfähigkeit hat daher mit dem Material selbst nichts zu tun und ist nur eine Funktion seiner Oberflächenbeschaffenheit und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft. Wegen der durch Wasser nicht benetzbaren und chemisch sehr widerstandsfähigen Glasur ist die Oberflächenleitfähigkeit des Porzellans sehr gering. jedoch ist sie immer noch groß gegenüber der Leitfähigkeit des Materials. Wenn man daher einen Porzellankörper zwischen zwei Elektroden untersucht, so mißt man praktisch nur die Oberflächenleitfähigkeit, da sich der Strom nach bekannten Gesetzen im Verhältnis der Oberflächenleitfähigkeit zur Materialleitfähigkeit verteilt und somit fast ausschließlich über die Oberfläche kriecht.

Die Oberflächenleitfähigkeit des Materials läßt sich bei einem bestimmten Körper nur in Ohm^{-1} angeben, da sich ihre Reduktion auf die Einheit der Dimensionen schwer durchführen läßt. Gegebenenfalls kann man noch einen spezifischen Oberflächenwiderstand in $Ohm\text{-}cm^{-1}$ angeben, indem man den Widerstand auf die Längeneinheit reduziert.

2. Der spezifische Leitwert des Porzellans ist eine Materialkonstante. Er kann nur gemessen werden, wenn man bei den Messungen die Oberflächenströme eliminiert, und zwar geschieht dies durch Schirmungselektroden, die die Oberflächenströme vor den Meßinstrumenten abfangen. Die Messung findet gewöhnlich mittels eines Galvanometers nach der Methode des direkten Anschlages statt. Für den spezifischen Leitwert bestehen drei Maßeinheiten. Bei Materialien wird gemäß den Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker der spez. Leitwert gewöhnlich angegeben in $m\ Ohm^{-1}mm^{-2}$, d. h. der spez. Leitwert ist der reziproke Wert des Widerstandes eines Stabes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt. Die 2. Maßeinheit ist $Ohm^{-1}cm^{-1}$, d. h. der spez. Leitwert ist der reziproke Wert des Widerstandes eines cm-Würfels. Die 3. Maßeinheit ist die absolute Maßeinheit mit der Dimension $sec.cm^{-2}$.

Um nun den spez. Leitwert in der zweiten Einheit zu bekommen, ist der Wert der ersten Einheit mit 10^{-4} zu multiplizieren; um den spez. Leitwert in der dritten Einheit zu bekommen, ist der Wert der ersten Einheit mit 10^{-5} zu multiplizieren. Die spez. Leitfähigkeit des Porzellans drückt man gewöhnlich aus in $Ohm^{-1}cm^{-1}$, sehr oft gibt man auch den reziproken Wert der spez. Leitfähigkeit, den spez. Widerstand in megohm cm an, wobei ein megohm gleich 10^{+6} Ohm ist. Der spez. Widerstand des Porzellans ist bei

*) Dieser Abschnitt entstand in Anlehnung einen Auszug einer bisher unveröffent- [illegible]ammenfassenden Arbeit des Herrn [illegible]ucksath, Selb.

gewöhnlicher Temperatur außerordentlich groß; er beträgt bis zu $200 \cdot 10^{10}$ megohm cm[46]). Der spezifische Widerstand sinkt jedoch ziemlich schnell mit steigender Temperatur. Die Leitfähigkeit ist bei 80° schon etwa 3—400mal so groß wie bei 16°[47]). Die neuen Ziffern gehen aus der folgenden Zusammenstellung hervor[48]) [49]):

Temperatur:	Leitfähigkeit:		
50	$0{,}465 \cdot 10^{-15}$	$Ohm^{-1} cm^{-1}$	Foussereau
70	$0{,}25 \cdot 10^{-13}$	,, ,,	Dietrich
160	$0{,}582 \cdot 10^{-12}$	,, ,,	Dietrich
189	$0{,}26 \cdot 10^{-11}$	,, ,,	Dietrich
400	$0{,}05 \cdot 10^{-6}$	,, ,,	
600	$0{,}32 \cdot 10^{-6}$	,, ,,	Goodwin
800	$0{,}55 \cdot 10^{-6}$	,, ,,	und
1000	$1{,}00 \cdot 10^{-6}$	,, ,,	Mailey
1100	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	,, ,,	

Wie aus der Tabelle hervorgeht, geht die Leitfähigkeit bei etwa 300° stark in die Höhe, so daß Weimer u. Dun diese Temperatur die für die elektrischen Zwecke kritische genannt haben. Die genannten Forscher heben hierbei hervor, daß ein hoher Feldspatgehalt die Masse weniger widerstandsfähig macht, während bei Erhöhung des Tonsubstanzgehaltes auf Kosten des Quarzgehaltes der Widerstand bei steigender Temperatur zunimmt.

3. Durchschlagsfestigkeit. Unter der Durchschlagsfestigkeit eines Materials versteht man die dielektrische Beanspruchung, bei der das Porzellan ganz oder teilweise zertrümmert wird. Die dielektrische Beanspruchung und somit auch die Durchschlagsfestigkeit sind nach Maxwells klassischer Theorie gegeben durch die Anzahl der dielektrischen Verschiebungslinien, die in der Querschnittseinheit vorhanden sind, oder kurz ausgedrückt, durch das elektrische Feld, das durch seinen Spannungsgradienten gemessen wird. Die Einheit ist das Kilovolt/cm, dargestellt durch die dielektrische Kraft, die vorhanden ist, wenn der Beanspruchungsgradient an der Stelle ein Kilovolt/cm beträgt. Man ist übereingekommen, noch den Faktor $\sqrt{2}$ in die Werte des elektrischen Feldes und der Durchschlagsfestigkeit hereinzunehmen, wodurch bei Anwendung rein sinusförmiger Wechselspannung die Durchschlagsfestigkeit, die nur von der Spannungs-Amplitude abhängt, in Kilovolt/cm, bezogen auf die effektiven sinusförmigen Wechselspannungen angegeben wird. Bei Anwendung von verzerrten Wechselspannungen und von Gleichspannungen ist die errechnete oder beobachtete Durchschlagsfestigkeit zu reduzieren im Verhältnis des Scheitelfaktors der angewandten Spannungswelle zu dem Scheitelfaktor der Sinuswelle. Der Scheitelfaktor der Sinuswelle beträgt $\sqrt{2}$, der einer rechteckigen Welle oder Gleichspannwelle beträgt 1.

Für eine gute Durchschlagsfestigkeit von Porzellansorten ist die erste Bedingung ein homogener, vollständig verschmolzener Scherben. Während für die Oberflächenisolation die Glasur Bedeutung besitzt, ist für die Durchschlagsfestigkeit des Scherbens die Qualität der Masse selbst ausschlaggebend. Die in der Abbildung 2 wiedergegebene Durchschlagskurve stellt die Abhängigkeit der Schichtendicke gar gebrannten Hermsdorfer Hartporzellans in Abhängigkeit von der effektiven Wechselspannung dar[49]).

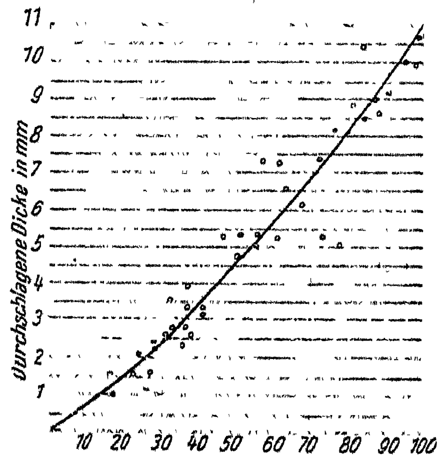


Abb. 2.

Die Kurve läßt erkennen, daß mit zunehmender Scherbendicke die Durchschlagsspannung des Porzellans genau wie die sämtlichen übrigen festen oder flüssigen Isolationsmaterialien nicht proportional mit der Dicke wächst. Die Gründe hierfür sind in der elektrotechnischen Literatur mehrfach untersucht und angegeben.

Die Durchschlagsfestigkeit des Porzellans ist sehr veränderlich; sie ist, wie A. S. Watts[50]) zeigte, sowohl von der

Brenntemperatur als von der chemischen Zusammensetzung abhängig[51]). Sowohl zu niedrig gebranntes als auch überfeuertes Porzellan zeigt ein ungünstigeres Verhalten als das normale Erzeugnis. Von großem Einfluß ist auch die Struktur, insbesondere auch die Menge der vorhandenen feinsten Poren und diese wiederum sind von der Art der Formgebung und anderen rein physikalischen Faktoren abhängig. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Durchschlagsfestigkeit sehr schnell ab. Ch. Henderson und G. O. Weimer[52]) fanden, daß bei der Erhöhung von 24° auf 275° C die Durchschlagsspannung bei einem bei SK. 9 gebranntem Weichporzellan auf etwa $^1/_{30}$ des Anfangswertes sank. Rathcliffe[53]) hat systematische Versuche mit verschiedenen Porzellanen ausgeführt und schließt hieraus: 1. für alle praktischen Zwecke ist die Durchschlagsfestigkeit direkt proportional der Dicke des Scherbens; 2. rasches oder langsames Brennen und Abkühlen beeinflussen die Durchschlagsfestigkeit von Hochspannungsisolatoren nur unwesentlich, solange eine solche Behandlung im Porzellan nicht Blasen, Risse oder andere Brennfehler verursacht; 3. bei allen vorgenommenen Versuchen ergab sich, daß der molekulare Ersatz von Kalifeldspat durch Natronfeldspat die durchschnittliche Widerstandsfähigkeit der Porzellane gegen hochgespannte Ströme vergrößert.

Ernst Rosenthal[38]) fand in systematischen Versuchen, daß die elektrische Durchschlagsfestigkeit um so besser ist, je homogener der Scherben verarbeitet und je gleichmaßiger er verglast ist. Dabei verhielten sich die Massen mit höherem Tonsubstanzgehalt, soweit sie vollkommen gar gebrannt waren, besser als die Massen mit geringerem Gehalt an Tonsubstanz.

4. Die Dielektrizitätskonstante. Unter der Dielektrizitätskonstante versteht man in der Elektrotechnik das Verhältnis der Kraftliniendichte zur elektrischen Feldstärke oder dem Potentialgefälle. Die Dimension der Dielektrizitätskonstante ist daher = 1. Der luftleere Raum hat, wie aus der Definition der Kraftlinien hervorgeht, die Dielektrizitätskonstante 1. Wenn man sich auf technische Zwecke beschränkt, so hat die Dielektrizitätskonstante Einfluß auf die Kapazität von Kondensatoren, denn bei gleichem Verlauf der Kraftlinien in dem Dielektrikum ist die Kapazität des Kompensators der Dielektrizitätskonstante proportional. Bei Kondensatoren erstrebt man daher möglichst große Dielektrizitätskonstanten.

Weiter ist die Dielektrizitätskonstante von großer Bedeutung bei Durchführungen und ähnlichen Körpern, bei denen das Spannungsgefälle durch mehrere Dielektrika hindurchlauft. Bei Durchführungen ist die Beanspruchung der Luft im Verhältnis der Dielektrizitätskonstante des Porzellans größer als die Beanspruchung des Porzellans, so daß also der Zusammenbruch der elektrischen Festigkeit stets von der Luft aus erfolgt. Man erstrebt daher bei Durchführungen und ahnlichen Körpern mit Hintereinanderschaltung mehrerer Dielektriken eine möglichst kleine Dielektrizitätskonstante.

H. Starke[54]) stellte die Dielektrizitätskonstante zu 5,73 fest. Feldspatreichere Weichporzellanmassen weisen nach seinen Beobachtungen höhere Werte auf, so z. B. das bei SK. 9 (etwa 1280°) gebrannte Segerporzellan der Versuchsanstalt bei der Berliner Porzellan-Manufaktur 6,61 und ein noch feldspatreicheres Figurenporzellan 6,84.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in Porzellan[36]) ist schwankend wie der Elastizitätsmodul, von dem sie abhängig ist, kann aber mit genügender Annäherung im Mittel zu 4900—5200 m/sec angenommen werden. Wäre die Ermittlung dieser Zahlen immer in einfacher Weise möglich, so könnten sie einen guten Maßstab für die Beurteilung der Güte des Porzellans abgeben, denn je unedler und elektrisch minderwertiger dieses ist, desto geringer ist die Schallgeschwindigkeit, die bei schlechten Porzellanen bis auf Werte von 3600 m/sec herabsinken kann. Da die Schallgeschwindigkeit und die Tonhöhe, die das Porzellan beim Anschlagen gibt, voneinander abhängig sind, so kann auch hieraus mit einiger Übung ein Schluß auf die Qualität gezogen werden. Je heller und reiner der Ton, desto wertvoller das Porzellan. Auf Grund dieser Schilderung war es besonders interessant, die Schallgeschwindigkeit verschiedener Spezialmassen zu ermitteln, mit den von Friese genannten zu vergleichen und in Parallele zu den übrigen festgestellten Zahlen zu setzen. Die Physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg führte die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Porzellanstäben nach dem Verfahren der Kundtschen Staubfiguren mit einer Genauigkeit von etwa 1 % aus und hat für die Porzellanfabriken Rosenthal, Selb, folgende Werte festgestellt:

Bezeichnung	Fortpflanzungsgeschwindigkeit
elektrotechn. Masse .	5630 m/sec.
Laboratoriumsporzellanmasse . . .	5930 m/sec.

Bezeichnung	Fortpflanzungs-geschwindigkeit
Segerporzellanmasse Nr. 6833	5340 m/sec.
Spezialversuchsmasse Nr. 6048	6680 m/sec.
Hermsdorfer Porzellan nach Friese . . .	4900—5200 m/sec.
Schlechtes Porzellan nach Friese . . .	3600 m/sec.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich also, daß ein Zusammenhang zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles und den mechanischen Eigenschaften des Porzellans zurzeit noch nicht nachzuweisen ist.

Chemische Einflüsse: Porzellan ist durch eine außerordentlich hohe Widerstandsfähigkeit gegen die meisten chemischen Einflüsse charakterisiert. Gas, Luft, Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Edelgase, Ammoniakgas, Schwefelwasserstoffgas, Halogene außer Fluor verandern Porzellan in keiner Weise. Da Porzellan auch absolut dicht ist, besitzt es keine Hygroskopizität. In gleicher Weise ist Porzellan, sowohl Masse als auch Glasur durch die übrigen Atmosphärilien unangreifbar, so daß eine Verwitterung vollkommen ausgeschlossen ist. In gleicher Weise gibt es für Porzellan auch kein Lösungsmittel in physikalischem Sinne. Dagegen wird Porzellan, sowohl die Glasur als auch die Masse, von Kieselfluorwasserstoffsaure unter Zersetzung gelöst, wie jedes Silikat. Zoellner[55]) hat gefunden, daß bei Verwendung bestimmter Konzentrationen hierbei Sillimanit isoliert werden kann, der ein geeignetes Charakteristikum für die Güte der Masse vorstellt.

Alkalische Lösungen greifen Porzellan nur bei großer Konzentration und bei längerer Einwirkung ein wenig an, indem geringe Mengen von Kieselsäure in Lösung gehen. Temperatursteigerung befördert diesen Angriff. Wie alle Silikate wird Porzellan durch schmelzende Alkalien, bzw. Alkalikarbonate unter Bildung salzsäurelöslicher Alumosilikate gelöst. Einige Beispiele veranschaulichen dies*):

*) Versuchsausführung von Dr. L. Marckwald in Bunzlau.

1. Versuch: Verwendet wurden Ringe mit 44,5 qcm Oberfläche, die nach 18stündigem Kochen mit 6,5%iger Natronlauge folgende Gewichtsverluste ergaben:

	Gewicht vor d. Behandlung	Gew. nach d. Behandlung	Gewichtsverlust
Laboratoriumsporzellan	9,75 g	9,75 g	0
Spezialversuchsmasse Nr. 6024. . .	8,54 g	8,50 g	0,04 g

2. Versuch: Verwendung fanden Ringe mit 46,5 qcm Oberfläche. Die Ringe wurden mit 6,5%iger Natronlauge angesetzt und diese langsam unter Kochen verdampft. Versuchsdauer 18 Stunden.

	Gewicht vor d. Behandlung	Gew. nach d. Behandlung	Gewichtsverlust
Laboratoriumsporzellan	10,50 g	9,80 g	0,70 g
Spezialversuchsmasse Nr. 6024	9,65 g	8,95 g	0,70 g

3. Versuch: Verwendet wurden Ringe mit 21 qcm Oberfläche. Dieselben wurden 42 Stunden mit Natronlauge (200 g auf 1 Liter) auf 60—70° erhitzt.

	Gewicht vor d. Behandlung	Gew. nach d. Behandlung	Gewichtsverlust
Laboratoriumsporzellan	10,65 g	10,55 g	0,10 g
Spezialversuchsmasse Nr. 6024. . .	10,06 g	10,01 g	0,05 g

4. Versuch: (Fortsetzung des 3. Versuches).

	Laboratoriumsporzellan	Spezialversuchsmasse 6024
1. Wiederholung: Gewichtsverlust nach 42 Std. bei 70° Erhitzung	0,1 g	0,05 g
2. Wiederholung: Gewichtsverlust nach 42 Std. bei 70° Erhitzung	0,2 g	0,12 g
3. Wiederholung: Gewichtsverlust nach 42 Std. bei 70° Erhitzung	0,35 g	0,04 g

Die Versuche mit der Spezialmasse 6412 haben folgendes Resultate ergeben:

1. Versuchsreihe: Oberfläche der Ringe a) 11,4 qcm, Gewicht 8,15 g
 „ „ „ b) 11,2 qcm, „ 6,82 g
 Gewichtsverlust nach 48stündiger Behandlung von a) mit 20%iger NaOH,
 b) „ 20%iger KOH:

Probe	I	II	III	IV	V	VI	VII
a)	0,05 g	0,02 g	unverändert	0,08 g	unverändert	0,05 g	unverändert
b)	0,04 g	0,13 g	—	unverändert	0,03 g	unverändert	0,02 g

2. Versuchsreihe: Oberfläche der Ringe a) 10,2 qcm, Gewicht 5,60 g
 „ „ „ b) 10,2 qcm, „ 5,90 g
 Gewichtsverlust nach je 48 Std. beim Erhitzen von a) mit 20%iger NaOH
 b) „ 20%iger KOH:

Probe	I	II	III	III	V	VI	VII
a)	0,07 g	unverandert	0,03 g	0,04 g	unverändert	unverändert	unverändert
b)	0,03 g	0,07 g	0,08 g	0,08 g	0,02 g	unverändert	unverändert

Auch Phosphorsäure greift das Porzellan bei hoher Temperatur an[24]) [56]). Metalle greifen Porzellan nicht direkt an, wohl aber zahlreiche Metalloxyde, wie z. B. Bleioxyd. Man kann daher Metalle in Porzellantiegeln schmelzen, im allgemeinen springen diese jedoch beim Erkalten, weil die Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien zu verschieden sind. Der außerordentlich homogene und dichte Scherben spielt bei der großen Unangreifbarkeit des Materials gleichfalls eine Rolle. Aus diesem Grunde läßt sich gargebranntes Porzellan in der Masse auch nicht anfärben. Das Ätzen der Glasur mit Flußsäure wird für gewisse Golddekorationsverfahren benutzt.

Die außergewöhnlich große chemische Unangreifbarkeit des Porzellans ist die Ursache, daß dieses Material weder Geruch noch Geschmack besitzt. Aus diesem Grunde ist Porzellan in allererster Linie geeignet zur Herstellung von allen Gebrauchsartikeln für Küche und Haushalt, besonders für Gebrauchsgeschirre aller Art, sowie für Kochgeschirre. Mit der Einführung des europäischen Hartporzellans vor 200 Jahren und der Senkung des Preises in den letzten Jahrzehnten vermochte sich das Porzellan die absolute Weltgeltung auf diesem Gebiet zu verschaffen.

Materialprüfung: Feststehende, vereinbarte Prüfungsverfahren mit allgemeiner Gültigkeit gibt es für das Material Porzellan noch nicht. Die Untersuchung durch die chemische Analyse entspricht dem allgemeinen Analysengang für Silikate, jedoch ist aus der Analyse selbst kein zuverlässiger Rückschluß auf die Qualität des Materials in irgendeiner Beziehung zu ziehen. Allgemein gültige Prüfungsverfahren für Porzellan gibt es nur auf dem Gebiet der Isolatoren nach den Vorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker und hier wird nicht nur die Qualität des Porzellans geprüft, sondern gleichzeitig auch die Formgebung und das Auftreten etwaiger Arbeitsfehler. Die Prüfung von Isolatoren erfolgte bisher mindestens 15 Minuten durch Wechselstrom unter der dreifachen Betriebsspannung, bzw. bis kurz vor Überschlag, und in mechanischer Beziehung. Daneben steht neuestens das Bestreben, auch noch die Gleichstrom-Stoßprüfung einzuführen. Die Qualität des Porzellans wird gegebenenfalls auch durch Durchschlagsprüfung von Platten unter Öl festgestellt.

Zur Untersuchung von Laboratoriumsporzellanen hat Singer verschiedene Prüfungsverfahren, besonders für die Temperaturwechselbeständigkeit vorgeschlagen[24]) [25]), nach denen die Porzellanfabrik Rosenthal mit Erfolg arbeitet. Eine allgemeine Einführung haben diese Prüfungsverfahren noch nicht gewonnen.

Gebrauchsporzellan gegenüber begnügt man sich im allgemeinen mit der Prüfung auf Farbe und Transparenz. Hierbei handelt es sich selbstverständlich um eine subjektive Beurteilung.

Porzellan besitzt eine sehr hohe Druck- und Zugfestigkeit, ist jedoch verhältnismäßig spröde. Die Grenzen seiner Brauchbarkeit werden durch diese Sprödigkeit gegeben.

Formgebung: Wie bereits ausgeführt, erfolgt die Formgebung des Porzellans in der rohen ungebrannten Masse. In dieser Form läßt es sich drehen, gießen und pressen, während

die Formgebung in fertig gebranntem Zustand sich lediglich auf Abschleifen gewisser Teile und Polieren erstreckt. Große Stücke pflegt man durch Kitt, Zement u. dgl. zusammenzufügen. Daneben hat Singer[21]) auch noch ein Verfahren vorgeschlagen, die Schmelzbarkeit des Porzellans und die Verarbeitbarkeit gewisser Porzellansorten in erschmolzenem Zustand nach glastechnischen Methoden zur Herstellung gewisser Sonderapparaturen zu benutzen. Wie aus der Polemik Singer-Moser hervorgeht[57]), ist dieses Verfahren aber nur in ganz wenigen Sonderfällen zweckmäßig.

Als Oberflächenbehandlung des Porzellans kommt seit seiner Entstehung die Aufglasurdekoration in Betracht (s. o.)

Eine weitere Oberflächenbehandlung des Porzellans erfahren Isolatoren, die für Sonderzwecke auf galvanischem Wege mit einem Kupferdach überzogen werden.

Die sehr glatte und glänzende Oberfläche des Porzellans ermöglicht seine Reinigung in einfacher Weise durch Abspülen und Abtrocknen.

Ein Ausbessern des Porzellans erfolgt im allgemeinen nur am Ende der Fabrikation durch Verschleifen und Polieren rauher Stellen und z. B. durch Ausbohren farbiger Flecke[58]) und Neubrennen des Stückes nach entsprechendem Flicken des ausgebohrten Loches mit einer Spezialporzellanmasse.

Verwendung: Die ursprüngliche Verwendung des Materials Porzellan, die auch heute noch die Hauptverwendung dieses Werkstoffes vorstellt, ist die Fabrikation von Gebrauchsgeschirren aller Art für Küche und Haushaltszwecke. Außerordentlich groß ist auch die Fabrikation von Kunst- und Luxusgegenständen aus diesem Material. Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde das Material Porzellan in immer wachsendem Umfange für technische Zwecke benutzt. Vor allem für Hochspannungsisolatoren, Posttelegraphenglocken, Durchführungen für Hochspannungszwecke, Stanzartikel für elektrische Schalter u. dgl., Laboratoriumsgeräte für chemische und technische Zwecke aller Art, Tauch- und Transportgefäße für flüssige Luft.

Nachahmungen, Ersatz: Da die Herstellung des Porzellans verhältnismäßig billig ist, kommen Nachahmungen des Materials an sich jetzt kaum vor, wohl aber werden Porzellanstücke alter Marken häufig noch aus dem gleichen neuen Material gefälscht. Als Ersatzstoff ist das qualitativ geringere Steingut anzusprechen, soweit es sich um weiße Waren handelt. Wird ein dichter Scherben verlangt, so kann für gewisse Zwecke Feinsteinzeug als Ersatz für Porzellan gelten. In früheren Jahrhunderten wurde Porzellan durch sogenannte Schmelzware nachgeahmt. Dies ist eine farbig gebrannte Tonmasse mit einer weißen, undurchsichtigen, deckenden Glasur. Die Majoliken von Lucca della Robbia und die Delfter Waren haben auf diesem Gebiet besondere Bedeutung erlangt.

Porzellan dient in gewissen Fällen als Ersatz für Glas, Metall, Hartgummi u. dgl. Diese Ersatzverwendungen haben während des Krieges besondere Bedeutung erlangt. Während bisher doppelwandige, innen evakuierte Gefäße als Tauch- und Transportgefäße für flüssige Luft nur aus Glas und Metall hergestellt wurden, gelang es während des Krieges den Firmen Ph. Rosenthal & Co. A.-G. in Selb, Bay. und Staatliche Porzellanmanufaktur in Berlin, entsprechende Gefäße aus Porzellan herzustellen und dadurch wichtigen Kriegsbedürfnissen Rechnung zu tragen. Ein analoger Ersatz von Hartgummi durch Porzellan gelang der Porzellanfabrik Rosenthal in Selb durch die Herstellung von Pessarien aus diesem Material, das vor Hartgummi den dauernden Vorteil der chemischen Unangreifbarkeit besitzt.

Gelegentlich wird Porzellan auch zur Nachahmung von Marmor, Bronze u. dgl. benutzt. Eine Bedeutung besitzt diese Verwendung jedoch nicht.

Abfälle: Ein Abfallprodukt der Porzellanindustrie sind die Kapselscherben, ein Schamottematerial, in welchem das Porzellan zum Brennen in die Öfen gefüllt wird. Diese Kapselscherben dienen teilweise zur Herstellung neuer Kapseln, sowie als feuerfestes Rohmaterial für Schamottefabriken. — Außerordentlich umfangreiche Abfälle der Porzellanindustrie, die gebrauchten Gipsformen, haben bisher noch keine Verwendung finden können.

Handelsmarken: Porzellanwaren pflegen die Marke der Ursprungsfirma zu tragen. Das Anbringen der Marken erfolgt auf verschiedene Weise. 1. Farbloser Stempel in die Masse, unter Glasur; 2. farbiger Unterglasurstempel; 3. farbiger Aufglasurstempel. Die 2. Methode des farbigen Unterglasurstempels ist die gebräuchlichste und wird seit vielen Jahrhunderten (auch schon von den Chinesen) benutzt. Man verwendet für diese Zwecke Kobaltoxyd für blaue Stempel, Chromoxyd für grüne Stempel und Mischungen beider Farbträger für blaugrüne Farbtöne.

Da, wie bereits ausgeführt, allgemein gültige Prüfungsmethoden für Porzellan noch nicht existieren, spielt der Ruf des Fabrikanten vielfach eine ausschlaggebende Rolle. Immer mehr und mehr wird daher beim Porzellan die Marke der

Fabrik, deren Ruf für die Qualitat des Erzeugnisses bürgt, in den Vordergrund gestellt. Während beim Gebrauchsporzellan (Teller, Tassen, künstlerische Figuren) die Marke auf der Unterseite des Stückes angebracht zu werden pflegt, bringen die Fabrikanten ihr Markenzeichen bei technischen Geräten, wie Isolatoren, Abdampfschalen, Kochgeschirren u. dgl. auf der Vorderseite des Stückes an.

Das Handelszentrum für Porzellangeschirre und Kunstporzellane ist die Leipziger Messe. Die Mehrzahl der deutschen Porzellanfabriken sind zum Verband deutscher Porzellanfabriken zur Wahrung keramischer Interessen G. m. b. H. mit dem Sitz in Berlin-Friedenau zusammengeschlossen und verkaufen ihre Waren grundsatzlich nicht an Private, sondern nur an Spezialgeschäfte, die den Handlerverbänden angehören. — Die Angliederung der technischen Messe in Leipzig hat noch nicht eine analoge Konzentration der technischen Porzellane mit ähnlichen Handelsgepflogenheiten in Leipzig herbeizuführen gewußt.

Wirtschaftliches: Die Weltproduktion von Porzellan kann zurzeit nicht genau geschätzt werden. Im Jahre 1913 wurde der Wert der Gesamtproduktion in Deutschland auf rund 128 Mill. M. geschätzt (Mitt. d. Staatssekretärs des Reichswirtschaftsamtes), wovon etwa für 57 Mill. M. zur Ausfuhr gelangten[59].

Die Ereignisse während des Krieges haben eine vollkommene Umgestaltung der Industrie herbeigeführt. Zunächst fiel die außerordentlich umfangreiche Ausfuhr fast vollkommen aus und die exportierenden Fabriken mußten sich auf Inlandsbedarf umstellen. Durch das Hilfsdienstgesetz und die dadurch notwendige Umstellung der Industrie auf Kriegsartikel veranlaßt, haben zahlreiche Porzellanfabriken ihre bisherige Geschirrfabrikation erheblich eingeschränkt und die Fabrikation von Isolatoren, besonders Posttelegraphenglocken für Heereszwecke, neu eingeführt, bzw. außerordentlich erweitert. Hinzu kamen dann die zahllosen Ersatzartikel, die bisher aus anderen Materialien verfertigt wurden und deren Aufnahme erfolgte, weil Porzellan eines der wenigen Erzeugnisse ist, die ausschließlich aus inländischen Rohstoffen hergestellt werden können[60].

Die während des Krieges im ganzen Reich entstandenen Normalisierungsbestrebungen haben auch in der Porzellanindustrie Fuß gefaßt[61].

Wirtschaftsgeographisches: Es bestehen in

ı:	82	Porzellanfabriken,
gen:	77	„
'achsen:	10	„
Freist. Sachsen:	15	Porzellanfabriken,
Prov. Schlesien	10	„
Mark Brandenburg:	12	„

In allen übrigen Gebieten sind einzelne vorhanden.

Vorzüge und Mängel des Werkstoffs: Die Vorzüge des Porzellans sind in seiner weißen Farbe und Transparenz, großen Härte, mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit, dem vollkommen gesinterten, dichten Scherben, seiner Sauberkeit begründet. Durch die Möglichkeit, Stücke begrenzten Umfanges in jeder beliebigen Form herzustellen und farbig zu dekorieren, bietet das Porzellan die Möglichkeit, Waren von hohem ästhetischem und künstlerischem Wert herzustellen. Die hervorragenden technischen Eigenschaften bestimmter Spezialsorten ermöglichen die Verwendbarkeit dieses Materials für elektrische Isolations-, für Laboratoriums- und Küchenzwecke.

Mängel des Porzellans sind seine große Sprödigkeit und die dadurch bedingte leichte Zerbrechlichkeit. Der verhältnismäßig geringe Preis des Materials ermöglicht trotz dieser Zerbrechlichkeit den ständigen Gebrauch dieses Stoffes als Verbrauchsware.

Literatur:

Allgemeines:

Jahresberichte der technisch-wissenschaftl. Abt. des Verbandes keram. Gewerbe, Berlin. Bonn 1913 u. folg. Jahre.

Transactions of the American Ceramic Society, Columbus 1899 u. folg. Jahre.

Transactions of the English Ceramic Society, Longton 1900 u. folg. Jahre.

Bruno Kerl, Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie, 3. Aufl., Braunschw. 1907.

H. Hecht und E. Cramer, Segers gesammelte Schriften, Berlin 1908.

Albert Granger, Die industrielle Keramik, Berlin 1908.

Wilh. Rudolph, Die Tonwarenerzeugung, Hannover.

Carl B. Swoboda, Grundriß der Tonwarenindustrie oder Keramik, Wien 1895.

Franz Dolezel, Grundzüge der Tonwarenindustrie, Wien 1910.

Wilh. Schuhmacher, Die keramischen Tonfabrikate, Leipzig 1884.

L. Wipplinger, Die Keramik, Wien.

J. W. Schamberger, Keramische Praxis, Wien 1901.

H. Hegemann, Die Herstellung des Porzellans, Berlin 1904.

R. Rieke, Das Porzellan, Hannover 1910.

Hans Grimm, Die Fabrikation des Feldspatporzellans, Wien 1901.

H. Hecht, Untersuchungen über einige zwischen Porzellan und Feldspat-Steingut bestehende Beziehungen, Berlin 1897.

A. Zoellner, Zur Frage der chemischen und

physikalischen Natur des Porzellans, Berlin 1908.
Ernst Rosenthal, Die technischen Eigenschaften des Porzellans, Berlin-Oldenburg 1915.
A. Heinecke, Über das Brennen des Porzellans, Berlin 1908.
B. T. Tenax, Die Steingut- und Porzellanfabrikation als höchste Stufe der keramischen Industrie, Leipzig 1879.
Ernst Plenske, Über Mikrostruktur und Bildung der Porzellane, Coburg 1907.
Josef Dorfner, Verwendung keram. Rohmaterialien und Zusammensetzung feinkeramischer Massen auf Grund der chem. Analyse, Coburg 1914.
A. Heinecke, Neuere Brennöfen der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Charlottenburg, Berlin.
Carl Löser, Feinkeramische Brennöfen, Berlin 1907.
W. Pukall, Keramisches Rechnen auf chemischer Grundlage an Beispielen erläutert, Breslau 1912.
Aug. Berge, Keramisches Praktikum, Halle 1914.
W. Pukall, Keramische Arbeitsmassen, Coburg 1915.
R. Rieke, Bestimmung der Wärmeausdehnung einiger keram. Massen, Berlin 1914.
Rud. Hainbach, Technik der Dekorierung keramischer Waren, Wien 1907.
Ernst Block, Verzierungsarten keramischer Erzeugnisse, Berlin 1917.
C. B. Swoboda, Die Farben zur Dekoration von Steingut, Fayence und Majolika, Wien 1891.
Robert Ulke, Katechismus der Porzellan- und Glasmalerei, Leipzig 1894.
F. Hermann, Die Glas-, Porzellan- und Emailmalerei, Wien 1917.
C. Fleck, Die Photokeramik, Berlin 1909.
F. Krüger, Die Photokeramik, Wien 1879.
J. Kissling, Das Gesamtgebiet der Photokeramik, Wien 1893.
J. C. Köhler, Die Porzellanphotographie, Chodau 1910.
G. Mercator, Die Photokeramik und ihre Imitationen, Halle 1900.
C. Fleck, Die Photolithographie, Wien 1912.
K. Schwier, Handbuch der Emailphotographie.
Wilh. Langer, Die Herstellung der Abziehbilder, Wien 1913.
Reinh. Seidel, Die Kalkulation in Porzellanfabriken unter besonderer Berücksichtigung der Gebrauchsgeschirrerzeugung, Berlin 1914.
E. Zimmermann, Zur Streitfrage über den Porzellanerfinder, Berlin 1912.
Die Kgl. Porzellanmanufaktur und deren „Verwandte“, Meißen 1911.
E. Zimmermann, Führer für Sammler von Porzellan und Fayence, Steingut, Steinzeug usw., Berlin 1915.
Hermann Auinger, Meißner Porzellanmarken, Dresden 1913.
Georg Löwenberg, Tabelle der wichtigsten Porzellanmarken, Berlin 1916.
Hermann Windorf, Die Thüringische Porzellanindustrie in Vergangenheit und Gegenwart, Leipzig 1912.
Curt Rein, Konkurrenzmöglichkeiten der deutschen Feinkeramik, Bonn 1914.
Taschenbuch für Keramiker, Berlin.
Sprechsaal-Kalender, Coburg.
Tonindustrie-Kalender, Berlin.
Sprechsaal, Coburg.
Keramische Rundschau, Berlin.
Tonindustrie-Zeitung, Berlin.
Die Aktiengesellschaften in der Porzellanindustrie. Herausgegeb. vom Vorstand des Verbandes der Porzellan- und verwandten Arbeiter und Arbeiterinnen, Charlottenburg, Stuttgart 1917.

Besonderes:
1. Kerl, Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie, 3. Aufl., Braunschweig 1907, S. 484—89.
2. Rieke, Die Chemie des Porzellans.
3. Kerl, S. 1538.
4. Sprechsaal, **1884,** 278, 521; Notizblatt **1885,** 121; **1887,** 547; **1888,** 115, 347, 367; **1896,** 251; Kerl, S. 1505.
5. Tenax, Steingut- und Porzellanfabrikation, Leipzig, 1879, S. 139; Kerl, S. 1374.
6. Couper, Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1874, Nr. 9; Petrik, Z. angew. Ch. **1888,** 446; Kerl, S. 1505.
7. G. Vogt, La Porcelaine, Leipzig 1893, S. 147; Coupeau, Dilatation des pâtes céramiques (Sonderabdruck), S. 19; Deutsche Töpfer- und Zieglerztg. **1874,** 65; Kerl, S. 1508.
8. Bourry, Traité des Industries céramiques, Paris 1897, S. 731; Kerl, S. 1538.
9. Zöllner, Zur Frage der chem. u. physikal. Natur d. Porz., Dissertation, Berlin 1908; Plenske, Über Mikrostruktur u. Bildung d. Porz., Diss. Aachen, 1907; Wächter, Theorie der Porzellanbildung, Dingl. J. **1847,** 106, S. 322; H. Behrens, Pogg. Ann. 1873, 150, S. 386; Bünzli, Sprechsaal **1876,** 271; Hussack, ebenda **1889, 153;** Vernatsky, Compt. rend. 110, 1377; Zur Theorie der Silikate, Sprechsaal **1901,** 37; Sur la reproduction de la Sillimanite, Bull. Soc. fr. de min. 1890 (13), 256; Glasenapp, Tonind. Ztg. **1907,** Nr. 89; J. W. Mellor, Some chemical and physical changes in the firing of pottery, Soc. Chem. Ind. 1907 (26), 1375.
10. Z. angew. Ch. **1912,** 441; Sprechsaal **1911,** 565; H. le Chatelier, Bull. Soc. min. **1887,** 204; Rieke, Sprechsaal **1911, 637.**
11. Sprechsaal **1914,** 160.
12. Rieke und Endell, Die Volumveränderungen einig. keram. Rohmat. beim Brennen; Kieselsäure; Silikatzeitschrift **1913,** Nr. 3, 4 u. 5.
13. J. W. Mellor u. F. J. Austin, Transact. Engl. Ceram., Soc. 1907 (6) 129.
14. Rieke in Dölter, Mineralchemie II, 116.
15. F. Singer, Einfluß v. Tonerde auf d. Schmelzbark. v. Gläsern. Keram. Rundschau II, **1917,** 142, 153, 160, 184, 195, 201, 206; Mulert, Thermochemie d. Kieselsäure u. d. Silikate, Z. angew. Chemie, **1912,** 198—240.

16. R. Schwarz, Feuerfeste u. hochfeuerfeste Stoffe, S. 2—3.
17. H. le Chatelier, Compt. rend. 163, 948; Schwarz (s. 16) S. 24.
18. Z. angew. Ch. 1915, I, 375.
19. Rieke (s. 14), II, 118.
20. Sprechsaal-Kal. **1919**, 125.
21. Rieke (s. 14), II, S. 119.
22. Derselbe, Keram. Rundschau **1914** (22), 143; F. Henning, Ann. Phys. u. Chem. 1907 (4), 22, 631; C. R. Purdy u. A., Potts, Transact. Amer. Ceram. Soc. 1911, (8), 431—468; A. S. Watts, ebenda 1909 (11), 84 u. 179, 1911 (8), 406—415; C. R. Purdy, ebenda 1913 (11), 452 u. 499; Silikatztschr. Coburg 1914, 179; Weinhold, Pogg. Ann. 1873 (149), 201; Tutton, Phil. Mag. 1902 (6), 3, 641; Proc. Phys. Soc. London 1902 (18), 182; R. M. Friese, Das Porzellan als Isolier- u. Konstruktionsmat. in der Elektrotechnik, S. 40.
23. Sprechsaal **1914**, Nr. 27, 28, 29.
24. F. Singer, Rosenthalporz. f. chem. u. techn. Zwecke, Z. angew. Chem. 1918, I, 192 u. 230.
25. R. Schwarz (s. 16) S. 7, 8, 14, 15.
26. F. Singer, Die Zusammengehörigkeit keram. Massen u. Glasuren, Keram. Rundschau 1917, S. 211, 217, 223, 235.
27. Rieke, Z. angew. Ch. 1915, I, 375; R. Schwarz (s. 16) S. 8—11; Wologdine, Rev. Metallurg. 1909, Nr. 6; Tonind.ztg. 34, 84; R. M. Friese (s. 22) S. 41.
28. V. Skola, Best. d. Asche in Porzellanschalen, Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen, 1917/18, 29—38.
29. W. Steger, Silikatztschr. **1914**, 51—54; Wilson, Holdecroft u. Mellor, Trans. Engl. Ceram. Soc. 1913 12 (2) 279.
30. Mulert, Z. anorg. Ch. **1912**, 198—240.
31. Tamman, Beziehungen zw. d. inneren Kräften u. Eigenschaften d. Lösungen,
32. Le Chatelier, Compt. rend. **1895**, 120.
33. W. Steger, Keram. Rundsch. **1918**, Nr. 19.
34. R. M. Friese, (s. 22), S. 41.
35. Z. angew. Ch. **1903**, Nr. 12.
36. R. M. Friese (s. 22) S. 42.
37. Ebenda, S. 40.
38. E. Rosenthal, Die techn. Eigensch. d. Porzellans, Diss. Berlin-Oldenburg 1915, S. 26.
39. R. Stribeck, Die Kerbschlagprobe und das Ähnlichkeitsgesetz, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure, 1915, S. 57.
40. G. Berndt, Die Bedeutung der Kerbschlagprobe, Techn. Rundschau, Berlin 1920, Nr. 8, S. 57—59.
41. G. Benischke, Zerstörungserscheinungen an Hochspannungsisolatoren, Elektrotechn. Zeitschr. 1919, Nr. 39, S. 486—87.
42. Derselbe, Zerstörungserscheinungen an Hochspannungsisolatoren, Elektrotechn. Zeitschr. 1920, Nr. 2, S. 37—38.
43. Z. angew. Ch. **1915**, I, 376.
44. R. Rieke, u. R. Betzel, Arch. physik. Ch. d. Gläser u. d. keram. Massen, 1912 (1), 45—48.
45. H. Hope, Transact. Amer. Ceram. Soc. 1909 (11), 494—527.
46. Friese (s. 22), S. 43—48.
47. R. Rieke, Z. angew. Ch. **1915**, I, 376.
48. Sprechsaal-Kal. **1919**, 126.
49. F. Haber, A. Rieff u. P. Vogt, Z. anorg. Ch. **1908** (57), 154—173; M. v. Pirani u. W. v. Siemens, Zentrbl. Chem. **1907** (13), 969; Dietrich, Physik. Z. **1910** (11), 187; R. M. Goodwin u. R. D. Mailey, Phys. Rev. **1908** (27), 322; R. Schwarz, (s. 14), S. 16; G. Weimer u. G. Dun, Transact. Amer. Soc. **1912** (14), 280—291; Sprechsaal Nr. 22, 1913; Henderson u. Weimer, Sprechsaal **1912**, 226; Silikatzeitschrift **1913**, 123.
50. A. S. Watts, Transact. Amer. Ceram. Soc. 1907 (9) 600.
51. Rieke (s. 14) 119—120.
52. Ch. F. Henderson u. G. C. Weimer, Transact. Amer. Ceram. Soc. 1911 (13) 469—475.
53. P. S. Rathcliffe, Transact. Amer. Ceram. Soc. 1912 (14), 575—591; Sprechsaal **1913**, 139—140.
54. H. Starke, Wied. Ann. 60, 629 (1897).
55. Zöllner s. 9.
56. Rieke (s. 14) S. 120; R. Schwarz (s. 16) 14.
57. Z. angew. Ch. 1918, I, 248; 1919, Nr. 25/26, 1919, I, 232.
58. Zöllner, DRP. Nr. 261 394 v. 25. 7. 1912.
59. Rieke, Keram. Rundschau v. 2. 5. **1918**.
60. Singer, Die Porz.-Ind. im Kriege, Ztschr. d. deutschen Kriegswirtschaftsmuseums, Leipzig 1918.
61. Derselbe, Bericht des Verbandes keram. Gewerke, Berlin 1918.

Felix Singer.

Porzellanerde s. a. Farbstoffe I, 18.
Pottasche s. Kaliumkarbonat.
Präpariersalz s. Natriumstannat.
Präposit s. Sprengstoffe V, 1.
Praseodym s. Seltene Erden.
Préolit s. Steine V, K; V, M.
Préolitfrostschutz s. Steine V, E.
Preßbernstein s. Steine I, 3.
Preußischblau s. Farbstoffe I, 7.
Preußischgrün s. ebda. I, 37.
Preußischrot s. ebda. I, 31.
Primavera s. Holz VII, 54.
Princemetall s. Legierungen I, b, 2.
Probierglätte s. Bleioxyd.
Probierstein s. Gold, chem. Prüfung, 2.
Prolin s. Leim.
Propanon s. Azeton.
Protaktinium s. Radioaktive Stoffe.
Protargol s. Desinfektionsmittel 78.
Protein s. Eiweiß.
Provenceröl s. Fette II, B, 8.
Prüßwand s. Steine V, C.
Puddeleisen s. Eisen IV.
Pukallsche Filter s. Tonwaren.
Pulver s. Sprengstoffe III; V, 1; V, 4.
Pulvergewebe s. ebda. V, 4, b.
Pulverhaut s. ebda. V, 4, b.
Punamustein s. Steine I, 17.

Puratylen s. Azetylen.
Purpurrot s. Farbstoffe I, 31.
Pürree-Lackfarbe s. Farbstoffe I, 39.
Putz s. Steine V, L.
Putzfluat s. Steine V, K.
Putzöl s. Fette I, 2; I, 4.
Puzzolanzement s. Steine V, A, 5, m.
Puzzolit s. Steine V, L.
Pyoktaninum s. Desinfektionsmittel 126, 127.
Pyral s. Photogr. Mat. C, 23.
Pyramidol s. ebda. C, 22.
Pyridin(basen) s. Steinkohlenteer 9.
Pyrit s. Steine I, 20; II, B, 20.
Pyrofix s. Steine V, A, 3.

Pyrogallol, (Pyrogallussäure), $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3), Mol.-Gew. 126,1.

Vorkommen: Findet sich im Buchenholzteer.

Darstellung: Pyrogallol wird durch Erhitzen von Gallussäure mit Wasser im Autoklaven auf 200—210° gewonnen.



$C_6H_2(OH)_3COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$

Eigenschaften: Reines Pyrogallol bildet weiße, glänzende, bitterschmeckende Blättchen oder Nadeln, Schmelzp. 131°, Siedep. 293°. Es sublimiert unzersetzt. 1 T. Pyrogallol löst sich in 1,7 T. Wasser, 1,2 T. Äther, 1,5 T. Alkohol; in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es schwer löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. In alkalischer Lösung ist es ein kräftiges Reduktionsmittel. Aus der Luft absorbiert diese Lösung begierig Sauerstoff, wobei sie sich braun färbt. Die wäßrige Lösung wird durch frisch bereitete Ferrosulfatlösung blau, durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt. Aus einer Silbersalzlösung scheidet Pyrogallol metallisches Silber ab.

Prüfung:[1]) 1 g Pyrogallol darf beim Verbrennen höchstens 0,5 mg Rückstand hinterlassen. Gallussäure: 2 g Pyrogallol müssen sich in 5 ccm Äther (s = 0,72) vollständig klar auflösen. Eine eventuelle Trübung oder geringer kristallinischer Rückstand ist Gallussäure. Auf diese Weise lassen sich noch 0,1% Gallussäure nachweisen. Identitäts- und Farbenreaktionen[2]). Vgl. auch die Prüfung im D. A. B. 5.

Verwendung: Pyrogallol wird in der Photographie als Entwickler[3]) benutzt (s. Photogr. Mat. C, 23). Weiter wird es in der Galvanoplastik verwendet, in der Gasanalyse dient es zur Bestimmung von Sauerstoff (s. o.). In der Medizin wird es benutzt und als Haarfarbemittel[4]) gebraucht. In Verbindung mit Kupfersalzen verwendet man es zum Beizen von Holz.[5]) Durch Kondensation mit Phtalsäureanhydrid bildet sich der Beizenfarbstoff Gallein. Er findet als Chromlack in der Baumwollfarberei, beim Färben der Wolle und Seide Verwendung. Durch Wasserabspaltung geht das Galleïn in das Cöruleïn über, das als grüner Beizenfarbstoff namentlich für die Wollfärberei von Bedeutung ist. Die Bisulfitverbindung des Cöruleïns ist als Cöruleïn S im Handel und wird mit Chrombeizen zusammen in der Kattundruckerei verwendet.

Preise:

Pyrogallol	kg 8,50	Mk.
Pyrogallol rein weiß sublim. D. A. B. 5	„ 12,00	„
	100 g 1,40	„
Pyrogallol kristallisiert	kg 11,50	„
	100 g 1,35	„

Bezugsquellen: Dr. Heinrich König, Leipzig-Plagwitz.; E. Merck, Darmstadt.; C. A. F. Kahlbaum, Chem. Fabrik Adlershof b. Berlin.

Literatur:

1. Lunge-Berl, Bd. 3, S. 985.
2. Mercks Reagentienverzeichnis **1908**, 299.
3. Chem. Ztg. Rep. **1909**, 140; **1911**, 411; Pharm. Praxis **1911**, 237.
4. Pharm. Post **1910**, 788; Seifens. Ztg. **1913**, 449. M. Larcher, Parfümerien, Hannover 1907. E. Erdmann, Münch. med. Wochenschr. **1906**, Nr. 8.
5. DRP. 69 051, D. Tischlerztg. **1910**, 74.

H. Schladebach.

Pyrogallussäure s. Pyrogallol.
Pyroglyzerin s. Sprengstoffe V, 3, a.
Pyrogomme s. Stärke 2.
Pyrokatechin s. Photogr. Mat. C, 3.
Pyrokollodium s. Sprengstoffe V, 2.
Pyrolithin s. Steine V, A, 3.
Pyropissit s. Brennstoffe 3; Montanwachs.
Pyrothen s. Desinfektionsmittel 100.
Pyroxen s. Steine II, B, 18.
Pyroxylin s. Sprengstoffe V, 2; Plastische Massen 1.
Pyxol s. Desinfektionsmittel 102.

Q

Quarz s. Siliziumoxyd; Steine I, 4; ebda. II, B, 5.

Quarzfels s. Steine II, J. 4.

Quarzglas und Quarzgut.

1. Quarzglas[1]), franz.: silice fondue, engl.: quartz-glass. Geschmolzene Kieselsäure, SiO_2. Mol.-Gew. 60,3; Zusammensetzung 46,93% Si, 53,07% O.

Bei gewöhnlicher Temperatur amorph-glasig. Hat, wie alle Gläser, keinen scharfen Schmp.; bei 1200° beginnt eine sehr langsame Erweichung optisch nachweisbar zu werden, jedoch widerstehen z. B. Quarzglasröhren von 10 mm Durchmesser und 0,7 mm Wandstärke bei 1300° ohne Deformation einem Druck von 3 atm.[2]). Bei 1500° ist das Quarzglas noch sehr zähflüssig. Die Verarbeitungstemperatur liegt bei 1800°—2000°; in diesem Gebiet erfolgt schon eine lebhafte Verdampfung der Kieselsäure.

Bei mehrstündigem Erhitzen über 1000° entglast Quarzglas unter Bildung von Cristobalit[3]), einer dem Quarz allotropen Modifikation der Kieselsäure; Gegenwart von Fremdstoffen, z. B. von Oxyden und Silikaten, wirkt katalytisch beschleunigend auf die Umwandlung. Dabei bleiben größere Stücke zunächst klar und durchsichtig; erst beim Abkühlen werden sie milchig und trübe, weil bei 230° eine mit Volumveränderung verbundene Umwandlung des Cristobalits eintritt[1]). Pulverförmiges Quarzglas wird bereits durch einmaliges Erhitzen auf 1450° quantitativ in Cristobalit umgewandelt[4]).

Unter hohem Druck gelingt es, Quarzglas durch 8stündige Einwirkung von Wasser und etwas Fluorammonium bei 300° in eine faserige Masse umzuwandeln, die in ihren optischen Eigenschaften mit kristallisiertem Quarz übereinstimmt[4]).

Dichte 2,23 (Auerbach[5])); 2,202 (Holborn und Henning[6])); 2,22 (Schulze[7])); 2,204 (Heraeus).

Linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 1000°: 0,00000054[6]); ein Quarzglasstab von 1 m Länge wird also beim Erhitzen von 0° auf 1000° nur um 0,54 mm länger. Formel für die Ausdehnung zwischen —193° und +100°: $l_x = l_o \times (1 + 0{,}217 \times 10^{-6}\, t + 0{,}00239 \times 10^{-6}\, t^2)$ [8]).

Quarzglas ist, wie alle Gläser, ein schlechter Wärmeleiter. Spez. Wärme 0,174[9]); zwischen 20° und 100°: 0,1860[10]).

Elastizitätskonstanten: Elastizitätsmodul 6238, Torsionsmodul 2470 kg/qmm[7]), Elastizitätsmodul 6240, Torsionsmodul 2390 kg/qmm[11]), Elastizitätsmodul 7123, Torsionsmodul 3145 kg/qmm[12]).

Härte: 233 kg/qmm[13]).

Zusammendrückbarkeit: (für nicht ganz blasenfreies Quarzglas) 0,000001925[11]).

Biegungsfestigkeit: 6,89 kg/qmm[7]).

Gasdichtigkeit: Die Diffusion von Gasen durch Quarzglas ist nur für Wasserstoff, Helium und Neon einwandfrei nachgewiesen. Die Durchlässigkeit für Wasserstoff[14]) ist sehr gering; nach Bodenstein[15]) diffundieren durch 1 qcm Fläche von 1 mm Dicke bei 1 atm Druckunterschied bei 880°: $8{,}65 \times 10^{-6}$ ccm, bei 732°: $4{,}38 \times 10^{-6}$ ccm Wasserstoff. Wüstner[16]) bestimmte die Diffusions-Koeffizienten von 300° bis 1000°. Diese Durchlässigkeit ist also nur bei exakten Versuchen mit sehr kleinen Gasmengen zu berücksichtigen; bei Versuchen mit strömenden Gasen kommt sie wegen ihrer Kleinheit nicht in Betracht. Nach Haber[17]) ist ein Rohr von 3 mm Stärke bei 30 atm Druck und nahezu 1000° praktisch undurchlässig für Wasserstoff (und ebenso für Stickstoff). Die Diffusion von Helium[18]) ist schon bei gewöhnlicher Temperatur nachweisbar, bei 1200° ist sie mehr als tausendmal so groß[19]). In einem mit Helium gefüllten Quarzglasthermometer sank der Druck nach 6stündigem Erhitzen auf 1100° von 212 auf 32 mm[20]). — Neon diffundiert ebenfalls, aber langsamer, als Helium[21]). Für Sauerstoff will Belloc[22]) schon bei 600° eine Diffusion beobachtet haben, während nach Wöhler[23]) ein Quarzglasrohr noch bei 1150° undurchlässig ist.

Die Absorption von Wasserstoff in Quarzglas ist bei Temperaturen von 700°—1000° nur von derselben Größenordnung wie die von Wasserstoff in Wasser bei Zimmertemperatur; beim Erhitzen im Bunsenbrenner absorbiert Quarzglas keine Wasserstoffmengen von meßbarer Größe[16]).

Verhalten gegen Licht: Quarzglas ist nicht nur für sichtbares, sondern auch für ultraviolettes Licht bis etwa 200 $\mu\mu$ sehr gut, für kürzere Wellenlängen bis 185 $\mu\mu$ in abnehmendem Maße durchlässig.

Lichtbrechung und *-zerstreuung* nach Riedel[24]):

Fraunhofersche Linie	Brechungsexponent	Dispersion
A	1,45 397	A—D = 0,00 451
C	1,45 645	C—D = 0,00 203
D	1,45 848	
F	1,46 322	D—F = 0,00 474
G	1,46 697	F—G = 0,00 375

Quarzglas ist farblos.

Elektrische Leitfähigkeit[25]: bei 101° 0,26 × 10^{-11}, bei 147° 0,11 × 10^{-10}. Quarzglas ist also ein sehr guter elektrischer Isolator.

Dielektrizitätskonstante[7]: 3,20.

Chemisches Verhalten[26]: Quarzglas ist widerstandsfähig gegen alle Gase außer Fluor und Fluorwasserstoff; nur beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 1300° ist eine teilweise Reduktion zu braunem pulverförmigem Silicium nachweisbar[27]. — Es ist (im Gegensatz zum gewöhnlichen Glase) nicht hygroskopisch, verwittert infolgedessen nicht. In Wasser ist es vollkommen unlöslich. Oxydfreie Schwermetalle reagieren nicht mit Quarzglas und können in Quarzglasgefäßen destilliert werden[28]; jedoch kann die Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten beim Erstarren der Metalle, wenn sie an den Wänden haften, ein Springen des Gefäßes herbeiführen[29]. Metalloxyde dagegen sind dem Quarzglas gefährlich, weil sie mit ihm Silikate bilden. Von Säuren löst bei gewöhnlicher Temperatur nur Flußsäure das Quarzglas; Phosphorsäure greift es beim Erhitzen über 300° an[30], alle anderen Säuren sind ohne Einwirkung, ebenso neutrale und saure Salzlösungen. Dagegen bringen wäßrige und geschmolzene Alkalien das Quarzglas in Lösung.

Wie Glas und andere keramische Massen wirkt auch Quarzglas katalytisch beschleunigend auf manche Gasreaktionen, wie z. B. auf die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff[31] und die Zersetzung des Ammoniaks[15].

Quarzglas läßt sich von gewöhnlichem Glase am einfachsten durch seine Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und seinen höheren Schmp. unterscheiden; zur Prüfung auf Reinheit ist eine chemische Analyse erforderlich.

Quarzglas ist unbegrenzt beständig gegen Luft und Wasser. Gefäße von normalen Wandstärken vertragen infolge des niedrigen Ausdehnungskoeffizienten den schroffsten Temperaturwechsel, z. B. Eintauchen eines glühenden Gefäßes in kaltes Wasser; bei Wandstärken von 10 mm und mehr aber ist eine so schroffe Behandlung nicht mehr zulässig. — Die mechanische Zerbrechlichkeit dagegen ist ebenso groß wie die des gewöhnlichen Glases.

Quarzglas läßt sich wie gewöhnliches Glas, nur bei entsprechend höherer Temperatur, durch Blasen und Pressen bearbeiten, dagegen nicht gießen. In kaltem Zustande kann man es mit Diamanten schneiden und unter Verwendung von Karborund bohren. Die Oberflache kann man schleifen und polieren. — Einzelne Teile kann man durch Verschmelzen miteinander vereinigen. Mit gewöhnlichem Glas aber läßt sich Quarzglas wegen der Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten nicht ohne weiteres verschmelzen. Man kann sich dadurch helfen, daß man eine Reihe von Gläsern mit wachsendem Kieselsäuregehalt, also abnehmendem Ausdehnungskoeffizienten, herstellt und diese als Zwischenglieder zur Herstellung der Verbindung benutzt[32], jedoch sind hierfür oft 8—10 solcher Übergangsstufen erforderlich, das Verfahren ist also sehr umständlich; einfacher verbindet man Apparatteile aus Quarzglas mit solchen aus Glas durch Schliffe. — Auch für die gasdichte Einführung von Metallen in Quarzglasgefäße kann man die „abgestufte“ Verschmelzung mit Übergangsgläsern benutzen[33].

Verwendbarkeit: Quarzglas ist ein vorzügliches Hilfsmittel für physikalische und chemische Untersuchungen, besonders bei hohen Temperaturen, und findet in Form von Tiegeln, Schalen, Röhren usw. vielfach Anwendung[34]. So empfiehlt es der Internationale Atomgewichts-Ausschuß für Präzisionsarbeiten[35]. Kaye[36] beschreibt einen Normalmaßstab aus Quarzglas von 1 m Länge; Paul[37] benutzt Quarzglasapparate für bakteriologische Arbeiten. Quarzfäden verwendet man wegen des Fehlens der elastischen Nachwirkung zum Aufhängen der Spiegel von Galvanometern. Technische Verwendung findet das Quarzglas in Form von Schaugläsern für Öfen, ferner zur Herstellung von Quecksilberthermometern für hohe Temperaturen, Platin-Widerstandsthermometern[38] und Quarzglas-Quecksilberlampen. — Im Laboratorium können Geräte aus Quarzglas häufig solche aus Platin ersetzen.

Bezugsquellen: W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau; Siebert und Kühn, Cassel; Deutsche Ton- und Steinzeugwerke, Charlottenburg; A. Schumacher u. Co. G. m. b. H., Cöln-Ehrenfeld.

Der *Preis* des Quarzglases ist infolge der Schwierigkeit seiner Herstellung unvergleichlich höher als der des gewöhnlichen Glases; in den ersten Fabrikationsjahren kostete 1 g Quarzglas etwa 1 M., gegenwärtig kann man für nicht allzu komplizierte Geräte mit einem Preise von 30

bis 50 Pf. für das Gramm rechnen. Blasenfreies Quarzglas ist entsprechend teurer.

Die Hauptvorzüge des Quarzglases sind Temperaturbeständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel, Unangreifbarkeit durch zahlreiche Chemikalien, Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht. Ferner ist es, weil nicht hygroskopisch, ein viel besserer elektrischer Isolator als Glas. Nachteile sind seine Empfindlichkeit gegen Alkalien und sein verhältnismäßig hoher Preis.

2. Quarzgut[39]).

Quarzgut (undurchsichtiges Quarzglas) wird durch elektrisches Schmelzen von Sand hergestellt. Es enthalt äußerst zahlreiche kleine Luftbläschen und ist daher undurchsichtig. Durch nachtragliches Bearbeiten im elektrischen Lichtbogen oder im Knallgasgeblase lassen sich Übergangsformen zum Quarzglas erhalten.

Seine übrigen Eigenschaften sind denen des Quarzglases ähnlich, jedoch durch die Verwendung eines unreineren Ausgangsmateriales beeinträchtigt. Es besitzt also, abgesehen von der Durchsichtigkeit, in etwas vermindertem Grade die wertvollen Eigenschaften des Quarzglases (s. o.) Die physikalischen Konstanten sind nur am Quarzglas, nicht am Quarzgut bestimmt.

Die Verarbeitung erfolgt ähnlich der des gewöhnlichen Glases hauptsächlich durch Ziehen, Blasen und Pressen; man kann aus Quarzgut große Gefäße herstellen, und da auch sein Preis ganz wesentlich niedriger ist als der des Quarzglases, liegt seine Verwendung mehr auf technischem als auf wissenschaftlichem Gebiete. So finden Gefäße aus Quarzgut in der anorganischen Großindustrie, z. B. bei der Herstellung von Schwefelsäure, aber auch von Salpetersäure und Salzsäure Anwendung. Schutzrohre aus Quarzgut verwendet man für thermoelektrische Pyrometer. Für optische Zwecke kommt das Quarzgut seiner Undurchsichtigkeit wegen natürlich nicht in Betracht.

Bezugsquellen: Deutsche Ton- u. Steinzeugwerke, Charlottenburg; A. Schumacher u. Co. G. m. b. H., Cöln-Ehrenfeld.

Literatur:

1. Bronn, Der elektrische Ofen im Dienste der keramischen Gewerbe und der Glas- und Quarzglaserzeugung. Halle 1910, S. 266—334. Groschuff u. Bronn, Gefäße für den allgemeinen chemischen Gebrauch (aus Stählers Handb. der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chem.), Leipzig 1912, S. 106—115.
2. Berthelot, Ann. chim. phys. **6**, 148 (1905), Zentrbl. **1905 II**, 1305.
3. Day, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **26**, 169 (1907). Michie, Chem. Ztg. **37**, 589 (1913).
4. Endell u. Rieke, Z. anorg. Chem. **79**, 239 (1913).
5. Ann. Phys. **3**, 116 (1900).
6. Ann. Phys. **10**, 446 (1903).
7. Ann. Phys. **14**, 384 (1904).
8. Scheel, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 3 (1907).
9. Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Physik, 11. Aufl., Leipzig 1910, S. 699.
10. Schulz, Zentrbl. f. Min. u. Geol. **1912**, 481, Zentrbl. **1912 II**, 1233. Über die Abnahme der spez. Warme in der Nähe des absoluten Nullpunkts vgl. Nernst, Ann. Phys. **36**, 421 (1911).
11. Schidlof u. Alfthan-Klotz, Arch. Sc. phys. et nat. Genève **27**, 486 (1909), Zentrbl. **1909 II**, 1186.
12. Stumpf, Ann. Phys. **40**, 879 (1913).
13. Herschkowitsch, Z. phys. Ch. **46**, 408 (1903).
14. Villard, Compt. rend. **130**, 1752 (1900), Zentrbl. **1900 II**, 238. Chappuis, Verh. naturf. Ges. Basel **16**, 173 (1902). Haagn, Bericht V. internat. Kongreß I, 714, (1903). Berthelot, Compt. rend. **140**, 821, 1159, 1286 (1905), Zentrbl. **1905 I**, 1201, 1578, **II**, 1305. Jaquerod u. Przempski, Arch. de Genève **34**, 255 (1912). Beibl. Ann. Phys. **37**, 1074 (1913). Mayer, Phys. Rev. **6**, 283 (1915). Beibl. Ann. Phys. **40**, 398 (1916).
15. Bodenstein u. Kranendieck, Nernstfestschrift S. 99 (1912), Zentrbl. **1912 II**, 803.
16. Wüstner, Ann. Phys. **46**, 1095 (1915).
17. Haber u. Le Rossignol, Z. Elektroch. **14**, 181 (1908).
18. Jaquerod u. Perrot, Compt. rend. **139**, 789 (1904), Zentrbl. **1905 I**, 8.
19. Jaquerod u. Przempski, s. o. unter 14.
20. Jaquerod u. Perrot, Arch. de Genève **18**, 613 (1904). Beibl. Ann. Phys. **29**, 992 (1905).
21. Richardson u. Ditte, Phil. Mag. **22**, 704 (1911). Beibl. Ann. Phys. **36**, 932 (1912).
22. Compt. rend. **140**, 1253 (1905), Zentrbl. **1905 II**, 1.
23. Wöhler u. Witzmann, Z. Elektroch. **14**, 97 (1908).
24. Herschkowitsch, Z. phys. Chem. **46**, 408 (1903). Weitere Bestimmungen von Brechungsindices: Gifford u. Shenstone, Proc. Roy. Soc. **73**, 201 (1904). Beibl. Ann. Phys. **29**, 27 (1905). Gifford, Proc. Roy. Soc. **A 84**, 193 (1910), Zentrbl. **1910 II**, 1185.
25. Exner, Verh. Phys. Ges. **3**, 26 (1901).
26. Mylius u. Meusser, Z. anorg. Ch. **44**, 221 (1905).
27. v. Wartenberg, Z. Elektroch. **18**, 658 (1912).
28. Krafft, Ber. chem. Ges. **36**, 1690 (1903).
29. Schuller, Z. anorg. Ch. **37**, 69 (1903).
30. Hüttner, Z. anorg. Ch. **59**, 216 (1908).
31. Bodenstein u. Ohlmer, Z. phys. Ch. **53**, 166 (1905).
32. Schaller (Glaswerke Schott-Jena), Mechan. Ztg. **1914**, 130.

33. Weintraub, Z. Beleuchtungswesen **19,** 237 (1913).
34. s. z. B. Fischer, Ber. chem. Ges. **37,** 4603 (1904). Dennstedt, Ber. chem. Ges. **41,** 604 (1908) u. Chem. Ztg. **34,** 485 (1910). Preuner u. Schupp, Z. phys. Ch. **68,** 131 (1909). Stock, Ber. chem. Ges. **45,** 1514 (1912).
35. Z. anorg. Ch. **38,** 1 (1904). S. auch Baxter, Z. anorg. Ch. **43,** 29 (1905). Richards, Ber. chem. Ges. **40,** 2767 (1907) u. Z. anorg. Ch. **61,** 328 (1909). Stähler, Z. anorg. Ch. **71,** 378 (1911).
36. Proc. Roy. Soc. **A 85,** 430 (1911). Beibl. Ann. Phys. **36,** 59 (1912).
37. Münchn. med. Wochenschr. **63,** 1260 (1916), Zentrbl. **1916 II** 627.
38. Haagn, Z. angew. Ch. **20,** 565 (1907).
39. Pohl, Z. angew. Ch. **25,** 1845 (1912).

W. Geibel.

Quarzgut s. Quarzglas.
Quarzit s. Steine II, J, 4.
Quarzova s. Steine V, L.
Quarzporphyr s. Steine II, J, 16, a.
Quarztrachyt s. Steine II, J, 19.
Quebrachoholz s. Gerbstoffe 6; Holz VII, 68.

Quecksilber (vom niedersächsischen quick = lebhaft): Wassersilber; latein.: hydrargyrum (aus dem Griech.: hydor = Wasser und argyros = Silber), argentum vivum (lebendiges Silber), mercurius (mittelalterlich nach dem Planeten Merkur); franz.: mercure, vif-argent; engl.: mercury, quicksilver.

Chemische Natur: Element, edelmetallähnliches Metall. In chemischen Verbindungen ein- und zweiwertig. Die Verbindungen des einwertigen Quecksilbers heißen Merkuro- oder Quecksilberoxydulverbindungen, die des zweiwertigen Merkuri- oder Quecksilberoxydverbindungen. Zeichen Hg. Atomgewicht 200,6[1]). Gediegenes Quecksilber kommt in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor. Das käufliche Quecksilber ist nie ganz rein. Gewöhnlich enthält es kleine Mengen von Blei, Wismut, Zink, Zinn und anderen Metallen.

Formen[2]): Einziges bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall; sehr beweglich, silberweiß, stark metallglänzend. Es erstarrt bei niedriger Temperatur in silberglänzenden regulären Oktaedern und gibt bei höherer Temperatur ein farbloses, einatomiges Gas. Ferner bildet das Quecksilber ein festes amorphes schwarzbraunes Kolloid.

E. Groschuff.

Mechanische Eigenschaften: Die vielseitige Anwendung des Quecksilbers zu Instrumenten, die der Präzisionsmessung dienen, hat es nötig gemacht, die physikalischen Konstanten dieses Metalls mit besonderer Genauigkeit festzustellen[3]). Seine Dichte beträgt bei 0°: d = 13,5956. Unterhalb 0° sind die reziproken Werte der Dichten, die spezifischen Volumina, von Chappuis[4]) gemessen worden; sie gehorchen der Formel:

$$v^t = v^0(1 + 1{,}815405 \times 10^{-4} . t + 0{,}195130 \times 10^{-7} . t^2 + 1{,}00917 \times 10^{-10} . t^3 - 203862 \times 10^{-13} . t^4).$$

Oberhalb 0° sind sie von Thiesen, Scheel und Sell[5]) untersucht worden; sie haben dafür die Formel:

$$v^t = v_0 \left[1 + 0{,}018161 \times \frac{t}{100} + 0{,}000078 \times \left(\frac{t}{100}\right)^2\right]$$

aufgestellt. In der folgenden Tabelle sind die Dichten von Hg bei verschiedenen Temperaturen angegeben; sie sind aus dem Gewicht von 1 ccm Hg bei 0°: 13,5956 und seinem mittleren Ausdehnungskoeffizienten nach Messungen von Regnault[6]) berechnet. Letztere haben die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$d = 10^{-9} (181792 + 0{,}175 \times t + 0{,}035116 + t^2).$$

t °C	Dichte	Volumen v. 1 g Hg in ccm	Ausdehnungskoeffizient
—20	13,6450	0,0732870	
10	13,6202	0,0734205	
0	13,5956	0,0735540	0,00018179
+10	13,5708	0,0736877	0,00018180
20	13,5462	0,0738215	0,00018181
30	13,5217	0,0739552	0,00018183
40	13,4973	0,0740891	0,00018186
50	13,4729	0,0742229	0,00018189
60	13,4486	0,0743569	0,00018193
70	13,4244	0,0744910	0,00018198
80	13,4003	0,0746252	0,00018203
90	13,3762	0,0747594	0,00018209
100	13,3522	0,0748939	0,00018216
150	13,2330	0,0755688	0,00018261
200	13,1148	0,0762495	0,00018323
250	12,9975	0,0769381	0,00018403
300	12,8806	0,0776364	0,00018500
350	12,7638	0,0783464	0,00018616
360	12,7405	0,0784900	0,00018641

In tiefen Temperaturen liegen Dichtebestimmungen nur noch beim Schmelzpunkte vor. Die Dichte des flüssigen Hg ist bei —38,85° d = 13,690, und die des festen Hg ist bei —38,85° d = 14,193. Beide Werte sind auf Wasser von 4° bezogen.

Die Dichte des Quecksilberdampfes ist von Viktor Meyer[7]) bis zu hohen Temperaturen hinauf bestimmt worden;

er fand, daß die beobachtete Dampfdichte gut mit der aus den Gasgesetzen berechneten übereinstimmt, woraus sich die Einatomigkeit des Hg-Dampfes ohne weiteres ergibt. (Genaueres hierüber siehe im 2. Abschnitt bei den kritischen Daten.) Die Einatomigkeit des Hg-Dampfes folgt auch daraus, daß das Verhältnis der spezifischen Wärmen $C_p : C_v$ den theoretischen Wert 1,67 besitzt[8]).

Über die Kompressibilität des Hg liegen gute Messungen vor. Vor allem ist es Bridgman[9]), der bei niedrigen Drucken, etwa 20 atm. gearbeitet hat. Er fand für

$$t = 0^0 \quad \gamma = 3{,}67 . 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$
$$t = 22^0 \quad \gamma = 3{,}82 . 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$$

Über einen größeren Temperaturbereich liegen Messungen vor von Carnazzi[10]); er fand für die Zunahme der Kompressibilität pro Grad:

$$\frac{\gamma_t - \gamma_0}{t} = 4{,}7 . 10^{-9}$$

und erhielt folgende Werte von γ_t:

t °C	γ_t
0	$3{,}70 \times 10^{-6}$ atm.$^{-1}$
100	4,17
200	4,64
300	5,11
400	5,58
500	6,05

Die Kompressibilität des flüssigen Hg in Abhängigkeit vom Druck ist neuerdings von Dolezalek und Speidel[11]) untersucht worden; sie fanden bei der Temperatur t = 24,6° C folgende Werte:

kg/qcm	γ
92	$4{,}00 \cdot 10^{-6}$
264	3,97
409	3,94
532	3,91
652	3,91

Man sieht also, daß die Abhängigkeit vom Druck nur sehr minimal ist.

Die Kapillarkonstante oder die Oberflächenspannung, die ja bekanntlich durch das Flüssigkeitsgewicht definiert ist, welches von der Längeneinheit der Berührungslinie der Oberfläche mit einer vertikalen, vollkommen benetzten Wand getragen wird, beträgt für Hg bei 18° 50 mg/mm. Das Volumen von Hg-Menisken ist eindeutig durch Rohrweite und Meniskushöhe bestimmt. Dasselbe ist von Scheel und Hense[12]) für Rohre von 14—24 mm Durchmesser und für Meniskenhöhen von 1,6—2,6 mm angegeben:

Röhrendurchmesser in mm	Höhe des Meniskus in mm 1,6 cmm	2,0 cmm	2,6 cmm
14	157	206	291
16	214	278	388
18	280	362	503
20	356	460	633
22	444	571	782
24	541	694	948

Bringt man z. B. einen Kristall von $K_2Cr_2O_7$ unter Salpetersäure in die Nähe eines Quecksilbertropfens, so bewegt sich dieser unter regelmäßiger Änderung seiner Gestalt infolge Änderung der Oberflächenspannung, die durch die Oxydation des Hg an einer Seite und durch die Lösung des Oxyds hervorgebracht wird. Weitere Einzelheiten über die Kapillarität des Hg siehe im 3. Abschnitt.

Der Reibungskoeffizient μ ist bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden[13]).

t °C	μ	t °C	μ
—21,4	0,01868	154,0	0,01092
18,1	0,01836	196,7	0,01018
0	0,01688	237,8	0,009860
+10,1	0,01620	262,5	0,009615
16,7	0,01575	282,0	0,009499
99,0	0,01227	314,7	0,009183
124,0	0,01171	340,1	0,008975

Der Reibungskoeffizient des Hg-Dampfes ist von demselben Forscher[14]) in dem Temperaturgebiet von 270° bis 380° angegeben worden; er fand dafür:

$$\mu' = 0{,}000067 + 0{,}00000155 . t.$$

Bei einer Temperatur von —182° beträgt die Bruchfestigkeit für einen Quecksilberstab von 5 mm Durchmesser 12 kg[15]). Festes Quecksilber ist biegsamer als Gold und Blei. Die Härte[16]) beträgt 1,5.

Thermische Eigenschaften: Die spezifische Wärme des Quecksilbers ist von den verschiedensten Forschern untersucht worden. Nach den Messungen von Bartoli u. Stracciati[17]) ergibt sich für diese:

t °C	Spezifische Wärme	t °C	Spezifische Wärme
0	0,033583	20	0,033493
5	0,033579	25	0,033432
10	0,033563	30	0,033348
15	0,033533		

Wie durch alle Beobachter erwiesen, nimmt die spezifische Wärme mit stei-

gender Temperatur ab, was in gewissem Sinne für die Einatomigkeit des flüssigen Hg spricht. Auch in höheren Temperaturen ist sie genau bestimmt worden[18]). Für die wahre spezifische Wärme (bezogen auf die des Wassers bei 15° und auf das Luftthermometer) ergibt sich:

t °C	Spezifische Wärme	t °C	Spezifische Wärme
0	0,03337	150	0,03259
50	0,03310	200	0,03235
100	0,03284	250	0,03212

Die spezifischen Wärmen des festen und flüssigen Quecksilbers sind nicht sehr voneinander verschieden. Zwischen —185° und +20° fanden Nordmeyer und Bernoulli[19]) im Mittel:

$$c = 0{,}0324.$$

Neuerdings sind die spezifischen Wärmen bzw. die Atomwärmen in tiefen Temperaturen eingehend untersucht worden. Nach den Messungen von Pollitzer[20]) ergeben sich folgende Werte für die Atomwärmen in Abhängigkeit von der Temperatur:

t °C	Atomwärme	t °C	Atomwärme
—211,5	5,34	—72	6,42
—211	5,33	—67	6,43
—208	5,37	—64	6,52
—207	$5{,}37_5$	—59	6,58
—204	5,43	—45	6,62
—194	$5{,}54_5$	—43	6,61
—191	5,61	—40	6,95
—187	5,65	—37¹)	6,98
—183	$5{,}69_5$	—35¹)	7,09
—179	5,75	—30¹)	7,09

¹) Bezieht sich auf flüssiges Hg.

Der Schmelzpunkt des Hg liegt nach den neuesten Messungen von Henning[21]) bei —38,89° C (bezogen auf das Wasserstoffthermometer von konstantem Volumen bei 780 mm Anfangsdruck). Der Einfluß des Druckes für 1 kg/qcm beträgt 0,0054°, während die Rechnung 0,0051 ergibt[22]).

Der normale Siedepunkt liegt bei 356,7°; durch Druckzunahme um 1 mm Hg ändert sich der Siedepunkt um $\delta t = +0{,}074°$. Das Sieden wird im Thermometer verhindert, wenn über das Hg trockener Stickstoff gebracht wird, der bei 450° etwa 4,5 und bei 550° etwa 20 atm Druck hat.

Die kritischen Daten des Hg können nur schätzungsweise angegeben werden, da die kritische Temperatur noch nicht erreicht ist. Nach den Messungen von J. Bender[23]) sind die Dichten des dampfförmigen sowie des flüssigen Hg bis nahe an 1400° untersucht worden. Die folgende Tabelle zeigt die Dampfdichten (bezogen auf Wasser = 1):

t °C	Dampfdichte	t °C	Dampfdichte
1050	0,70	1295	1,65
1210	1,15	1330	1,90
1230	1,35	1380	2,50

Die Abhängigkeit der Dampfdichte von der Temperatur ist mit Benutzung der von Cailletet, Colardeau & Rivière[24]) bis etwa 800° gemessenen Werte in der Abb. 1 graphisch dargestellt. Ebenso

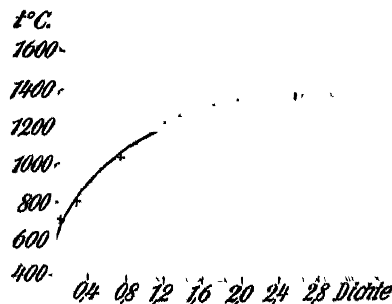


Abb. 1.

sind auch die Dichten des flüssigen Hg gemessen worden:

t °C	Dichte d. flüssigen Hg	t °C	Dichte d. flüssigen Hg
500	12,5	1100	10,0
600	$12{,}1_5$	1200	$8{,}8_5$
800	11,6	1270	8,25
900	$11{,}1_5$	1320	7,8
1000	$10{,}5_5$		

Einmal ist die Temperatur von 1430° erreicht worden, wo noch flüssiges Hg vorhanden war, das hell leuchtete, während der Dampfraum trotz der hohen Dampfdichte dunkel blieb. Trägt man die Dichten des flüssigen und gasförmigen Hg graphisch auf (siehe Abb. 2), so kann man sie angenähert durch je ein Stück der Parabel darstellen; man findet durch Extrapolation, daß die kritische Temperatur des Hg in der Nähe von 1500° C liegt. Die kritische Dichte ergibt sich zu 4—5. Der kritische Druck liegt aller Wahrscheinlichkeit nach erheblich höher als 2000 atm.

Die Schmelzwärme beträgt für das Grammatom 571 cal und für 1 Gramm 2,855 cal. Die latente Verdampfungswärme (bei normalem Sp.) 68 cal.

Die Troutonsche Konstante, d. h. das Verhältnis der molekularen Verdampfungswärme zur absoluten Siedetemperatur liegt dicht bei dem normalen Wert 20. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft Hg noch merklich in einem lufterfüllten Raume. Die Verdunstung wird durch Bedecken mit Glyzerin völlig verhindert,

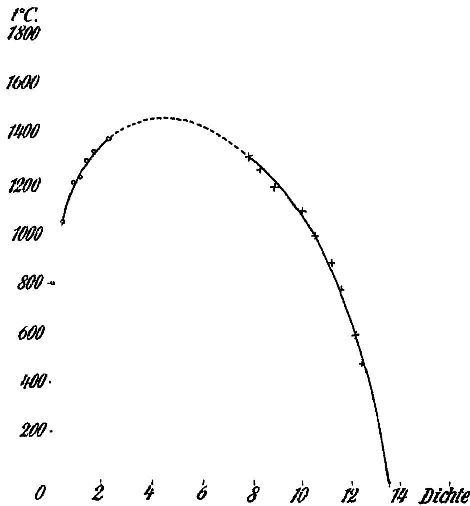


Abb. 2.

dagegen nicht durch Wasser oder Mineralöl. Die Angaben der Dampfspannungen des Hg weichen bei den verschiedenen Autoren recht erheblich voneinander ab; so sind z. B. die Werte von Regnault[25]) erheblich größer. Im folgenden seien die Dampfdruckmessungen von Hertz[26]) und von Ramsay & Young[27]) angeführt:

t °C	Druck in mm	t °C	Druck in mm
0	0,00019	220	31,957
10	0,00050	240	56,919
20	0,0013	260	96,661
30	0,0029	280	157,378
40	0,0063	300	246,704
50	0,015	320	373,528
60	0,029	340	546,715
70	0,052	360	785,107
80	0,092	380	1096,22
90	0,160	400	1495,60
100	0,270	420	2000,21
120	0,719	440	2628,79
140	1,763	460	3399,50
160	4,013	480	4327,14
180	8,535	500	5434,99
200	17,015	520	6736,60

Cailletet und seine Mitarbeiter[24]) haben die Dampfspannungen von gesättigtem Dampf bis 880° gemessen.

t °C	Druck in atm	t °C	Druck in atm
400	2,1	700	40
450	4,25	750	72
500	8,0	800	102
550	13,8	850	137,5
600	22,3	880	162
650	34		

Verschiedene Formeln sind aufgestellt worden, die sehr schön die Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen wiedergeben. Bei 15° bis 270°:

$$\log p = 15{,}24431 - \frac{3622{,}932}{T} - 2{,}367233 . \log T$$

und bei 270° bis 450°:

$$\log p = 10{,}04087 - \frac{3271{,}245}{T} - 0{,}7020537 . \log T.$$

Um z. B. bei Dampfspannungsmessungen den jeweiligen Druck des gesättigten Dampfes angeben zu können, bedient man sich u. a. der sogenannten „Quecksilbermanometer". Braucht man genaue Messungen des Luftdrucks (z. B. für Höhenmessungen), so verwendet man das Quecksilberbarometer. Für Barometer wählt man am besten weite Rohre (Durchmesser ca. 25 mm), um die aus der Kapillardepression des Hg entstehende Unsicherheit zu vermeiden.

Zur Messung sehr kleiner Gasdrucke (Bruchteile eines Millimeters) dient das MacLeod-Manometer, das auf der Gültigkeit des Mariotteschen Gesetzes beruht[28]). Die Ausführung z. B. an einer Quecksilberpumpe zeigt die nebenstehende Abb. 3.

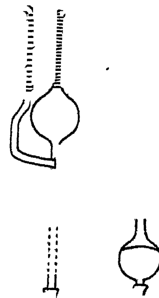


Abb. 3.

„Das an die obere Birne angesetzte Rohr ist in mm geteilt und außerdem relativ zu dem bis an den Punkt P gerechneten Volumen der Birne kalibriert. Hebung der unteren Birne mit Hg schließt durch dessen Ansteigen die Luft der oberen ab und drängt sie in das Meßrohr. Der

Höhenunterschied gegen das Hg im ebenfalls geteilten Verbindungsrohr gibt den Drucküberschuß des komprimierten Gases gegen das ursprüngliche, der durch das jeweilige Volumverhältnis geteilt, den ursprünglichen Druck darstellt. 1000malige Vergrößerung läßt diesen auf wenige Zehntausendstel mm messen."

Um überhaupt solche kleinen Drucke herzustellen, verwendet man die Gaedesche Quecksilberpumpe. Um ein Hochvakuum zu erzeugen, werden jetzt im allgemeinen die Quecksilberdampfstrahlpumpen benutzt; u. a. sind da die Gaedesche Diffusionspumpe und die neuerdings von A. Gehrts[29]) beschriebene Kondensationspumpe von Siemens & Halske mit Lichtbogenheizung zu erwähnen. Zum näheren Studium dieser Pumpen auf die Originalabhandlung verwiesen.

Ein wichtiges Kapitel bildet die Wärmeausdehnung des Hg. Anfangs waren bereits Werte des Ausdehnungskoeffizienten angegeben, wie sie von Regnault bestimmt waren. Hier seien zunächst die Werte von Thiesen, Scheel und Sell[30]) angeführt; die nur wenig von den Regnaultschen Werten abweichen; sie erstrecekn sich über das Temperaturgebiet von 0—100°.

Neuerdings sind von Hoffmann & Meißner[31]) die Ausdehnungskoeffizienten bis 500° bestimmt worden. Sie sind im Anschluß an die Vergleichung von fundamental bestimmbaren Quecksilberthermometern zwischen 100° und 500° in diesem Temperaturgebiet berechnet worden. Die Verfasser haben hierzu allgemeine Formeln abgeleitet, die den Einfluß der elastischen Dehnung des Thermometergefäßes und der Kompressibilität des Hg bei den unter Druck gefüllten Thermometern berücksichtigen. Es ergaben sich für die mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers A_t bei 1 atm bzw. $A_{t,p}$ bei p atm Druck aus den Beobachtungen an druckfreien bzw. unter Druck gefüllten Thermometern aus Glas 59^{III} folgende Formeln:

zwischen 100° und 300°:

$$A_t = 181{,}81 \cdot 10^{-6} + 3{,}47 \cdot 10^{-9} \cdot t + 3{,}93 \cdot 10^{-11} \cdot t^2 - 0{,}2 \cdot 10^{-15} \cdot t^3;$$

ferner zwischen 200° und 500°:

$$A_{t,p} = (182{,}22 \cdot 10^{-6} + 1{,}31 \cdot 10^{-9} \cdot t + 3{,}99 \cdot 10^{-11} t^2 + 9{,}3 \cdot 10^{-15} \cdot t^3) \times (1 - 4{,}7 \cdot 10^{-9} t (p-1)) - 4{,}7 \cdot 10^{-9} (p-1).$$

Hierbei ist $A_{100} = 182{,}55 \cdot 10^{-6}$ angenommen. In der folgenden Tabelle sind die sich aus diesen Formeln ergebenden Ausdehnungskoeffizienten berechnet:

t °C	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient At bei 1 atm nach			$A_{t,p}$ bei p = 20 atm nach
	Thiesen, Scheel und Sell	Formel 1	Formel 2	Formel 2
0	$181{,}82 \cdot 10^{-6}$			
50	182,21			
100	182,60	$182{,}55 \cdot 10^{-6}$	$(182{,}55) \cdot 10^{-6}$	$(182{,}46) \cdot 10^{-6}$
150		183,21		
200		184,06	184,15	184,06
250		185,10	185,19	185,10
300		186,33	186,46	186,36
350				187,87
400				189,63
450				191,64
500				193,92

Die Gleichung (2) darf nicht unter 200° extrapoliert werden, weil die darin für die Glasausdehnung benutzte Formel unterhalb 200° nicht gilt. Die nach der zweiten Formel für p = 1 atm sich ergebenden Werte weichen von den nach der ersten Formel berechneten im gemeinsamen Temperaturgebiet bis zu 0,6 Promille ab.

Oberhalb 500° bis zu 750° können zur Temperaturbestimmung ebenfalls noch Quecksilberthermometer verwendet werden, und zwar sind dies Quarzthermometer, die unter hohem Druck mit Stickstoff gefüllt sind. Genaueres über die Quecksilberthermometer findet sich im Lehrbuch von F. Kohlrausch. Der Ausdehnungskoeffizient des festen Metalls ist nach den Messungen von Vicentirei[32]): 179×10^{-6}. Eine starre Quecksilbermasse, die kurz vor dem Schmelzen 1 ccm beträgt, vergrößert durch den Schmelzvorgang ihr Volumen auf 1,05098 ccm, also um mehr als 5%.

Endlich sei von den thermischen Eigenschaften des Hg noch seine Wärmeleitfähigkeit besprochen. Diese ist von Gehlhoff und Neumeier[33]) von — 193° bis + 150° untersucht worden. Die fol-

gende Tabelle gibt die Versuchsresultate wieder (siehe auch beistehende Abb. 4).

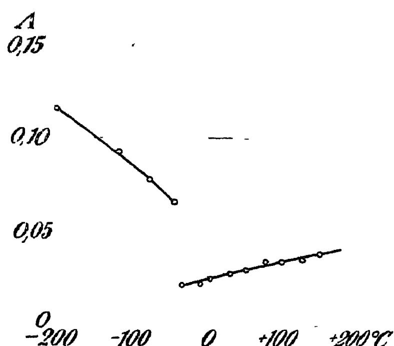


Abb. 4.

t °C	Wärmeleitfahigkeit	t °C	Wärmeleitfahigkeit
—193	0,116	+ 27,0	0,0276
115,5	0,0929	50,4	0,0298
78,4	0,0776	76,6	0,0342
44,2	0,0664	99,9	0,0349
37,2	0,0218	125,9	0,0363
20,7	0,0233	149,4	0,0385
0	0,0248		

Aus ihnen geht hervor, daß das Wärmeleitvermögen Λ zunächst beim festen Hg stark sinkt, um beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand einen Sprung zu kleineren Werten zu erleiden, während im flüssigen Hg das Wärmeleitvermögen mit wachsender Temperatur wieder steigt. Letzteres ist beim festen Hg etwa 0,3mal größer als beim flüssigen. Diese Zahl ist insofern ziemlich genau, als die Messungen bei —44° und —37° recht nahe an den Schmelzpunkt herangehen. Es ergab sich also die Bestätigung des Resultats anderer Beobachter, daß das Wärmeleitvermögen des flüssigen Hg. das sich in seinen übrigen Eigenschaften doch ganz metallisch verhält, mit steigender Temperatur wächst, umgekehrt also, wie sich das elektrische Leitvermögen verhält. Die Kombination dieser Resultate macht es wahrscheinlich, daß oberhalb des Schmelzpunktes im flüssigen Hg die Wärmeleitung nicht nur durch Elektronen, sondern auch durch die Materie stattfindet, was auch schon durch viele Untersuchungen der letzten Jahre wahrscheinlich gemacht worden ist.

Elektrische und magnetische Eigenschaften: Der spezifische elektrische Widerstand von Hg bei 18° beträgt $\sigma = 0{,}958 \times 10^{-4}$; die relative Zunahme von σ pro 1° ist $\alpha = +0{,}92 \times 10^{-3}$. Die internationale Einheit des Widerstandes hat man auf das Hg bezogen und 1908 endgültig festgestellt: der Widerstand 1 Ohm hat eine Quecksilbersäule von 106,245 ± 0,004 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0°. Diese Säule wiegt 14,4446 ± 0,0006 g[31]).

Der Widerstand bzw. die elektrische Leitfähigkeit ist über ein großes Temperaturgebiet bekannt. Kamerlingh Onnes[35]) untersuchte mit Differentialgalvanometer und der Methode des übergreifenden Nebenschlusses nach F. Kohlrausch das Quecksilber bis zu der tiefsten von ihm erreichten Temperatur T = 1,48° abs. (beim flüssigen Helium). Der Widerstand sinkt allmählich herunter bis 4,3° abs., wo er dann plötzlich ganz stark abfällt; es beginnt hier der Zustand der Überleitfähigkeit. Kam. Onnes[36]) zeigt, daß eine Hg-Spirale, die bei 4,23° abs. noch etwa 0,12 Ohm Widerstand hat, bei 4,20° abs. nur noch 10^{-5} Ohm besitzt. Durch eingehende Versuche ist festgestellt daß der plötzliche Abfall in einem Temperaturintervall von 0,02° liegt und bei 4,21° anfängt. Bis dahin gilt auch das Ohmsche Gesetz. Um über den Verlauf des Widerstandes ein Bild zu gewinnen, seien einige Tabellen angegeben:

T abs.	R	T abs.	R
273,1	1	4,3	0,0021
20,1	0,05641	3,0	0,00003
14,3	0,03369	1,5	0,00000

T abs.	Widerstand von Hg in Ohm (Ro bei 273,1 = ca. 390 Ω	T abs.	Widerstand von Hg in Ohm (Ro bei 273,1 = ca. 390 Ω
4,24	0,163	4,208	0,00775
4,234	0,161	4,192	0,000024
4,230	0,158	4,185	$< 10^{-6}$
4,222	0,0774	2,45	$< 2 \times 10^{-10}$

Kamerlingh Onnes & G. Holst[37]) untersuchten das feste Hg in einem großen Temperaturgebiet bis zum Erstarrungspunkt; der Temperaturgang des Widerstandes ist ziemlich kompliziert; sie berechneten den Widerstand R nach der Formel:

$$R = \frac{T}{Te} . Re = \frac{T}{234{,}16} \times 26{,}800 = 0{,}11445 . T,$$

wo Te die Erstarrungstemperatur und Re den zugehörigen Widerstand bedeutet. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist leidlich; in den aller-

tiefsten Temperaturen sind jedoch recht beträchtliche Abweichungen. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen angegeben:

T	R	T	R
<4,19		116,52	12,000
4,19	0,0560	122,81	12,694
4,27	0,0600	132,72	13,800
4,33	0,0636	141,83	14,855
4,37	0,0656	154,22	16,354
14,57	0,9390	165,80	17,806
15,78	1,059	184,92	20,311
17,89	1,298	218,69	24,716
20,39	1,563	233,53	26,694
80,92	8,086	234,16	26,800
90,13	9,088		

Von —193° bis +150° C haben G. Gehlhoff u. F. Neumeier[33]) den spezifischen Widerstand von Hg untersucht; er wurde durch Bestimmung der Potentialdifferenz an den Enden der Drähte festgestellt. Sie fanden beim Schmelzpunkt eine ziemlich beträchtliche Unstetigkeit in der Widerstandskurve; der Sprung beträgt:

$$\frac{R\,\text{flüssig}}{R\,\text{fest}} = 3{,}8$$

(siehe Abb. 5). Bei Kam. Onnes & Holst beträgt dieser Widerstandssprung 4,6—5,0.

Der Widerstand bzw. die Leitfähigkeit ist von den verschiedensten Beobachtern[38]) bis 350° C gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angeführt:

t °C	el. Leitvermögen
— 183,5	$14{,}35 \times 10^{-4}$ fest
147,5	9,46
102,9	6,65
50,3	4,70
40,7	3,46
39,2	2,74
38,1	$2{,}20_5$
37,0	1,44
36,1	1,24
0	1,63 flüssig
+ 10	1,0535
20	1,0444
25	1,0386
50	1,0148
100	0,9685
150	0,9218
200	0,8751
250	0,8290
300	0,7831
350	0,7378

Die Temperaturänderung des Widerstandes von flüssigem Quecksilber ist, da das Ohm auf Hg bezogen wird, namentlich zwischen 0° und 30° C sehr genau untersucht worden. W. Jaeger und H. v. Steinwehr[39]) zeigten, daß Hg in Quarz zwischen 0 und 100° C als Widerstandsthermometer dienen kann; sie fanden, daß sich der Widerstand durch die Formel:

$$R_t = R_0 (1 + 889{,}15 \cdot 10^{-10} \cdot t + 0{,}99360 \cdot 10^{-6} \cdot t^2)$$

wiedergeben läßt. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes nimmt mit steigender Temperatur stark zu:

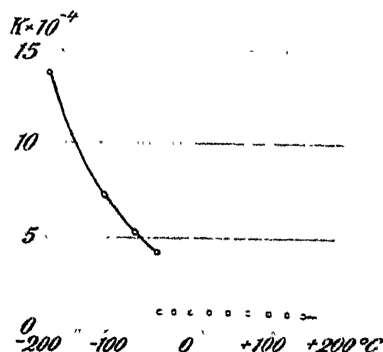


Abb. 5.

Der Widerstand fällt mit steigendem Druck nahezu proportional dessen Zunahme, und zwar für je eine Atmosphäre um 0,02 %[40]). Im magnetischen Felde ändert sich der Widerstand kaum[41]). Der Einfluß von Verunreinigungen auf die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering. — Der Quecksilberdampf ist ein fast vollkommener Isolator[42]). Der elektrische Widerstand des gesättigten Hg-Dampfes ist bei Rotglut viel größer als der des flüssigen Hg (4×10^6 gegen 0,25Ω), beträgt aber nur das 4×10^{-7}fache von dem unter Atmosphärendruck bei derselben Temperatur, so daß er bei noch höherer Temperatur wahrscheinlich weiter stark abnimmt[43]).

Hinsichtlich seines thermoelektrischen Verhaltens zeigt sich das Hg dem Platin sehr ähnlich; es steht in der thermoelektrischen Spannungsreihe direkt bei Platin[44])[45]). Ein Thermoelement Hg—Fe hat nach den Messungen von Oosterhuis[46]) folgende Spannungen:

bei 98,0° 1,5935 Millivolt
,, 182,6° 2,8280 ,,

Die Peltiereffekte sind:

bei 18,45° $1{,}1644 \times 10^{-3}$ gcal
,, 99,64° 1,388
,, 182,3° 1,511

Der Thomsoneffekt beträgt nach den Messungen von Cermak:[47])

bei 47° $\varrho = -4{,}20 \times 10^{-7}$ cal
,, 71° —5,11
,, 179° —5,88
,, 262° —4,98

Die Stellung des Hg in der thermoelektrischen Spannungsreihe wird durch Druck stark nach dem Antimon hin verschoben[48]). Diese Verschiebung ist von der Temperatur abhängig.

Gehlhoff und Neumeier[33]) haben die elektromotorische Kraft der Thermokraft (dE/dt) von Hg gegen Cu bei sehr kleinen Temperaturdifferenzen gemessen. Diese Methode ergab die Werte der folgenden Tabelle, die in beistehender Abb. 6 graphisch dargestellt sind.

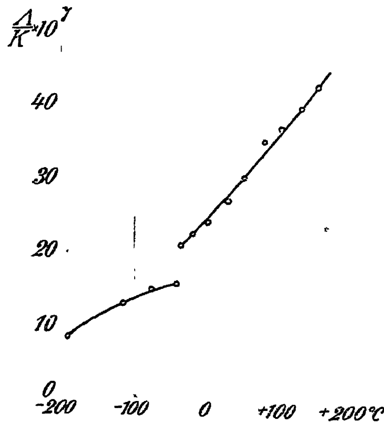


Abb. 6.

t °C	$\frac{dE}{dt}$	t °C	$\frac{dE}{dt}$
— 193	0 μV	+ 28,1	7,00 μV
115,5	1,40	50,5	7,55
78,4	2,02	76,6	8,57
44,2	2,18	99,9	9,32
37,6	5,59	125,9	10,20
20,6	5,83	149,4	10,91
0	6,11		

Danach erleidet die Thermokraft im Schmelzpunkt einen Sprung von 3,5 Mikrovolt; und die Annahme von Königsberger und Weiß[48]), daß eine Kontaktpotentialdifferenz zwischen festem und flüssigem Metall besteht, ist hiermit bestätigt, d. h. die Elektronenkonzentration bzw. der Elektronendruck erleidet gleichfalls einen Sprung beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand.

Interessant ist hiernach der Verlauf der Wiedemann-Franzschen Zahl, d. h. des Verhältnisses der thermischen (Δ) zur elektrischen (K) Leitfähigkeit. Die folgende Tabelle und die zugehörige Abb. 7 geben ihren Verlauf wieder.

Abb. 7.

r °C	Δ/K	$\frac{\Delta}{K.T}$
—193	8,4 × 10⁻⁷	105 × 10⁻¹⁰
116	12,7	81
78	14,6	75
44	15,5	68
37	20,6	88
21	22,1	88
0	23,7	87
+ 27	26,9	90
50	30,1	93
76	34,9	100
100	37,0	99
126	39,1	98
150	42,5	100

Auch dieser weist einen, wenn auch nur kleinen Sprung im Schmelzpunkt (0,8) auf, und zwar im umgekehrten Sinn wie das thermische und elektrische Leitvermögen. Daß die Wiedemann-Franzsche Zahl beim festen Hg entgegen der Lorentzschen Theorie nicht der absoluten Temperatur proportional ist, zeigt die Betrachtung der Lorentzschen Zahl $\frac{\Delta}{K.T}$ (siehe obige Tabelle und die folgende Abb. 8). Beim festen Hg sinkt die Lorentz-

Abb. 8

sche Zahl stark mit steigender Temperatur. Im Schmelzpunkt erleidet sie einen Sprung (gleichfalls umgekehrt wie Wärmeleitvermögen und elektrisches Leitvermögen) von 0,5, um beim flüssigen Hg mit steigender Temperatur nur langsam zu steigen und sich anscheinend einem konstanten Endwert zu nähern. Dies Verhalten ist außerordentlich merkwürdig und zeigt wiederum, daß in festen Metallen die Leitungsvorgänge ganz anders beschaffen sind wie in flüssigen Metallen.

Man sieht hieraus, daß Thermokraft und Wiedemann-Franzsche Zahl parallel laufen; es scheint also ein merkwürdiger Zusammenhang zwischen diesen beiden Funktionen zu bestehen. Beim festen Hg steigen beide langsam, beim flüssigen schneller an. Das Verhältnis zwischen Thermokraft und Wiedemann-Franzscher Zahl ist beim flüssigen Hg in dem großen Temperaturbereich von rund 190° bemerkenswert konstant. Obwohl Zähler und Nenner sich um 100% ändern, bleibt der Quotient bis auf 4% des Mittelwertes, d. h. innerhalb der Meßfehler konstant (siehe die folgende Tabelle):

t °C	$\frac{dE}{dt} : \frac{\Lambda}{K}$	t °C	$\frac{dE}{dt} : \frac{\Lambda}{K}$
−115,5	1,1	+ 28,1	2,6
78,4	1,4	50,5	2,5
44,2	1,4	76,6	2,5
37,6	2,7	100,0	2,5
20,6	2,7	125,0	2,6
0	2,6	150,0	2,5

Der Quotient könnte möglicherweise auch beim festen Hg konstant sein, wenn man berücksichtigt, daß die Thermokräfte außerordentlich klein und demgemäß schwer exakt zu messen sind.

Hg ist diamagnetisch; die magnetische Suszeptibilität des flüssigen Hg beträgt bei Zimmertemperatur —0,193 und bleibt bis zum Sp. (357° C) konstant[49]).

Die Größe der elektrischen Lösungstension oder der Zersetzungsspannung der Ionen eines Metalls stellt ein direktes Maß für die Bindung der Materie an die elektrischen Ladungen dar. Die Lösungstension von Hg und somit seine Stellung in der Spannungsreihe ist genau bestimmt[50]). Bei 17° C ergibt sich die elektrolytische Lösungstension zu $1{,}1 \times 10^{-16}$ atm. Das Hg bildet zwei Arten von Ionen, die Mercuro-Ionen, welche vorwiegend als zweiwertige Komplexe $(Hg_2)^{\cdot\cdot}$ auftreten, und die zweiwertigen einatomigen Mercuri-Ionen $(Hg)^{\cdot\cdot}$; es muß daher auch verschiedene Stellungen in der Spannungsreihe einnehmen. Die den beiden Ionen zukommenden Werte lassen sich mit Kenntnis des Gleichgewichts berechnen, welches zwischen Mercuroionen, Mercuriionen und Hg besteht. Das Mercuroion steht mit einer Zersetzungsspannung von 0,75 Volt unmittelbar vor Silber; die einer vormaligen $(Hg)^{\cdot\cdot}$-Lösung ist um —0,066 Volt höher, also etwa = 0,82 Volt. Das Mercuriion ist demnach edler als das Mercuroion, worauf auch das Verhalten der Mercuriverbindungen hinweist.

Um die Spannung einer Elektrode gegen ihren Elektrolyten zu bekommen, muß eine andere Elektrode vorliegen, von der man weiß, daß sie gegen diesen die Spannung Null besitzt. Diese Bedingung erfüllt die Tropfelektrode, bei der ein Hg-Strahl, der in eine Lösung einfließend sich in Tropfen auflöst, das Potential der Lösung annimmt. Zur Messung einzelner Potentialsprünge verwendet man sogenannte Normalelektroden, die an die Tropfelektroden angeschlossen werden und somit eine bekannte Spannung haben; man bedient sich (nach dem Vorschlage von Ostwald) der sogenannten „Kalomelelektrode", bestehend aus Hg, Hg_2Cl_2 in $^1/_1$ n oder $^1/_{10}$ n KCl-Lösung. Als wahrscheinlichsten Wert der Potentialdifferenz Hg, Hg_2Cl_2, $^1/_1$ n KCl-Lösung setzt man —0,56 Volt, für die Elektrode Hg, Hg_2Cl_2, $^1/_{10}$ n KCl-Lösung —0,62 Volt. Letztere erwiesen sich als zweckmäßiger, da sich dieselben schnell mit der Temperatur einstellen.

Die Möglichkeit, das Metall in einfacher Weise in chemisch reinem Zustande zu erhalten, ebenso die natürliche Bildung einer ideal reinen oxydfreien Oberfläche machen das Hg besonders als Elektrodenmaterial in Normalelementen geeignet. Als solches kommt erstens das „Clarkelement" in Betracht, dessen Zusammensetzung ist: reines Hg, Quecksilberoxydulsulfat (Hg_2SO_4), Zinkvitriol ($ZnSO_4$, $7H_2O$), Zinkamalgam (90 Gewichtsteile reines Hg und 10 Teile reines Zink); es besitzt einen ziemlich großen Temperaturkoeffizienten. Die elektromotorische Kraft des Clarkelements zwischen 0 und 30° bei der Temperatur t° ist: $1{,}4324 - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}000007\,(t - 15)^2$ Volt. Das zweite wohl am meisten verwendete Element ist das „Westonsche Normalelement". Es besteht aus Hg, Hg_2SO_4 (Mercurosulfat), $CdSO_4 + {}^8/_3 H_2O$, Kadmiumamalgam von 10 bis 13 Gewichtsprozenten an Kadmium. Die gesättigte Lösung von Kadmiumsulfat enthält einen Überschuß dieses Salzes. Die international angenommene (Washington 1910) Spannung

beträgt bei 20°: 1,0183 Volt; von 0 bis 40°: 1,0183 — 0,0000406 (t — 20) — 0,00000095 $(t-20)^2$ + 0,00000001 $(t-20)^3$ Volt. Die von der Weston-Gesellschaft gleichfalls ausgegebenen Elemente mit verdünnter (bei 4° C gesättigter) Lösung sind fast unabhängig von der Temperatur, jedoch nur mit geringer Genauigkeit reproduzierbar[51]).

Die elektrische Polarisation hat bei Quecksilberoberflächen einen gesetzmäßigen Einfluß auf die Oberflächenspannung. Legt man an zwei Hg-Massen in verdünnter Schwefelsäure eine Potentialdifferenz, so zieht sich das Hg an der Kathode zusammen, das an der Anode dehnt sich aus. Hierauf beruht die Zusammensetzung des Kapillarelektrometers von Lippmann. (Zusammenstellung der Literatur hierüber findet sich bei Palmaer[52]).) Die Oberflächenspannung von Hg gegen verdünnte Schwefelsäure wird beim Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz zuerst kleiner, geht bei wachsender Spannung durch Null hindurch; einem Minimum bei etwa 1 Volt folgt dann wieder eine Zunahme der Kapillaritätskonstante. Das Kapillarelektrometer, das in Abb. 9 dargestellt ist, ist nur für kleine



Abb. 9.

Spannungen zu verwenden. Mit dem Hg steht eine etwa 25%ige Schwefelsäure in Berührung, und zwar einmal in der Kapillare einer eng ausgezogenen Glasröhre, das andere Mal in einem weiten Glasrohr. Aus beiden Quecksilbermassen ragen Platindrähte a und b als Elektrometerpole heraus. Der negative Pol der zu messenden Potentialdifferenz wird mit a, der andere mit b verbunden. Es wird dann mit einem Mikroskop die Größe der Verschiebung beobachtet.

Eine technische Anwendung des Faradayschen Gesetzes, nach dem die durch verschiedene Ströme in derselben Zeit zersetzten Mengen der Stromstärke proportional sind, finden wir bei dem sog. „Elektrolytzähler" oder „Stiazähler" für Gleichstrom. Bei diesen ist die elektrolytische Zelle unter Vorschaltung eines Widerstandes als Nebenschluß an den von dem Verbrauchsstrom durchflossenen Abzweigwiderstand angeschlossen. Der Stromeintritt in die Lösung erfolgt durch eine Hg-Oberfläche, wo durch den Strom Hg gelöst wird, und der Austritt des Stromes bei einem Iridiumblech, wo das gelöste Hg abgeschieden wird und von hier in kleinen Tröpfchen in das darunter befindliche Maßrohr gelangt. Die Menge des abgeschiedenen Hg ist der durch den Zähler gegangenen Strommenge proportional und dient als Maß für den Verbrauch elektrischer Arbeit in Kilowattstunden. Das Hg in dem Maßrohr wird von Zeit zu Zeit durch Kippen in den oberen Behälter zurückgeführt.

In diesen Teil gehört auch die Besprechung der „Quecksilberlampe". Das intensivste Quecksilberlicht gibt die Aronsche Röhre[53]), in der ein Vakuumlichtbogen zwischen Quecksilberelektroden durch konstanten Strom erzeugt wird. Anfängliches Zusammenfließenlassen des Hg leitet den Strom ein. Der in der Lampe an der Leitung beteiligte Teil des Hg-Dampfes besitzt eine wesentlich andere Konstitution als der gewöhnliche Dampf. Die Quarzquecksilberlampe gibt eine verhältnismäßig sehr starke langwellige Strahlung; ein großer Teil der Strahlung hat eine mittlere Wellenlänge von 313 μ;[54]) sie wird von Wasserdampf merklich absorbiert. Die Lichtstärke ist im mittleren Drittel der Lichtsäule konstant und zugleich auch am größten. Die Temperatur des Hg-Bogens ist außerordentlich hoch, so daß Platin zum Schmelzen gebracht wird[55])[56]).

Der Quecksilberlichtbogen findet ferner Anwendung beim „Gleichrichter". Dieser beruht darauf, daß er an eine Wechselstromquelle angeschlossen wird und nur die Ströme der einen Richtung durchläßt. Zwischen Hg und einer festen Elektrode im Vakuum kommt im wesentlichen nur dann ein Strom zustande, wenn ersteres die Kathode bildet. Die nebenstehende Abb. 10 zeigt eine Schaltung für Akku-

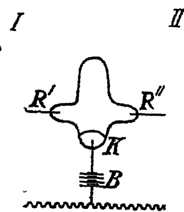


Abb. 10.

mulatorenladung. Die Leitungen I und II, die den Wechselstrom zuleiten, führen zu zwei Platinanoden A′ und A″. Die Nutzleitung B (Akkumulatorenbatterie) ist einerseits mit dem Quecksilber K, anderer-

seits mit I und II durch zwei induktive Widerstände verbunden, deren Extraströme beim Verschwinden einer Wechselstromkomponente den Lichtbogen unterhalten[57]).

Optische Eigenschaften: Die Brechungsexponenten (n) und die Absorptionsindizes (k) des flüssigen Hg, ebenso des Reflexionsvermögens (R), das in Prozenten der auffallenden Strahlung gemessen ist, sind genau in Abhängigkeit von der Wellenlänge von Hagen und Rubens[58]) untersucht worden. Die folgende Tabelle gibt die Zahlen wieder; die Wellenlänge λ ist in $\mu\mu = 10^{-6}$ mm angegeben:

λ %	k %	n %	R %
325	2,26	0,68	65,7
441	3,42	1,01	74,2
589	4,41	1,62	75,3
668	4,70	1,72	76,7

Die Brechungsexponenten von Hg-Dampf sind, wie folgt[59]):

λ	n-Hg-Dampf
490	1,00192
589	1,00187
690	1,00184

Die folgende Zahlenreihe gibt die wichtigsten und zugleich die stärksten Emissionslinien des Spektrums (in $\mu\mu$) wieder:

253,672 $\mu\mu$
265,220
296,737
312,578
313,090
365,031
404,678 sichtbar
407,805
435,858
491,641
546,097 besonders charakteristisch
576,945
579,049
615,200
1014,010
1158,816
1353,190
1367,432

Fluoreszenz von Hg-Dampf kann man dadurch hervorrufen, daß man einen Tropfen Hg im luftleeren Glaskolben über einem Bunsenbrenner erhitzt und nun so nahe wie möglich an dem Kölbchen einen kräftigen Funken zwischen Elektroden aus Zink oder Kadmium überschlagen läßt. Das Fluoreszenzlicht ist bläulich grün, vermischt mit etwas weißem Licht. Das Spektralgebiet geht also vom Rotgelb bis weit ins Ultraviolett hinein. Die Farbe variiert etwas mit der Natur der gebrauchten Elektrode. Die Fluoreszenz nimmt mit steigender Temperatur allmählich an Intensität ab und verschwindet schließlich ganz, tritt aber nach Entfernung der Flamme sogleich wieder auf. Die Gegenwart von Gasen, wenn auch nur in ganz kleinen Mengen, verringert die Fluoreszenz des Hg-Dampfes, und zwar in der steigenden Reihenfolge: He, H, N, O, CO_2. In derselben Reihenfolge werden auch die Gase absorbiert. Die Absorption ist hiernach elektrischer Natur und hängt von der Affinität zum Elektron ab.

Quecksilberlegierungen, *Amalgame* s. a. S. 757: Fast alle Metalle haben die Eigenschaft, sich mehr oder weniger leicht in Hg zu lösen. Die je nach dem Prozentgehalt und der Natur des gelösten Metalls entweder flüssigen oder festen Legierungen werden im allgemeinen Amalgame genannt. Die Metalle lösen sich in überschüssigem Hg derart, daß vorwiegend einatomige Molekule entstehen oder daß Verbindungen mit dem lösenden Hg entstehen, deren Molekule mit mehr oder weniger Atomen Hg verbunden nur je ein Atom des gelösten Metalls enthalten. Die Einwertigkeit der meisten Metalle im Zustande der verdünnten Lösung in Hg erkannte Ramsay[60]) durch Bestimmung der Dampfdrucke dieser Lösungen. Es ergab sich ebenso wie bei anderen Stoffen stets eine Dampfdruckerniedrigung des Hg, nachdem die Metalle darin gelöst waren. Die Löslichkeit der Alkalimetalle in Hg steigt mit zunehmendem Atomgewicht; Kadmium und Zink besitzen eine weit größere Löslichkeit in Hg als alle übrigen Metalle. Fast alle älteren Autoren stellen die Löslichkeit der Metalle in Hg nach dem Metallgehalt der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Eutektika fest und finden infolgedessen sehr geringe Werte. Diese meist bei sehr niedriger Temperatur (unter —39° C) kristallisierenden Eutektika erfüllen die Zwischenräume zwischen den primären Ausscheidungen, so daß die Kristalle als Paste sich verarbeiten lassen. Durch Osmose kristallisieren primär gebildete Verbindungen, z. B. Ag_3Hg_2 oder Mischkristalle zu quecksilberreicheren, z. B. Ag_3Hg_4 und bringen die ganze Masse zum Erstarren. Dies ist die Natur des Erhärtungsprozesses. (Hierbei sei zugleich erwähnt, daß die Diffusionskonstanten von Metallen in Hg nach Messungen von M. v. Wogau[61]) in periodischer Beziehung zum Atomgewicht stehen.) Als gebräuchlichste Legierung für zahnärztliche Zwecke und zugleich auch als am

besten geeignet ist das Amalgam der Zinn-Silber-Legierungen (48% Ag, 52% Sn — diese Legierung ist zu Amalgamen am besten geeignet), in die man zur Herabsetzung der Schmelztemperatur in geschmolzenem Zustande Quecksilberdämpfe leitet. Der kubische Ausdehnungskoeffizient von Zinnamalgam ist nach Cattaneo[62]) 0,000125 und nach Fenschel[63]) 0,00033.

Beim volumetrischen Verhalten der Quecksilberlegierungen zeigt sich, daß die Amalgame im allgemeinen ein größeres Volumen haben als der Durchschnitt ihrer Komponenten; Kadmium- und Kupfer-Amalgam z. B. haben dagegen ein geringeres. Sehr eingehend sind die Volumänderungen der Amalgame von Würschmidt[64]) untersucht worden. Das Zinnamalgam (37,5% Sn) zeigt eine Volumvergrößerung von 11%. Zinn und Quecksilber als Amalgam wird viel zum Belegen von Spiegeln verwendet.

Zink und Quecksilber vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmebildung zu Zinkamalgam. Die Löslichkeit des Zinks in Hg nimmt mit wachsender Temperatur zu.

t °C	Löslichkeit in Hg Proz. Zn
0	1,62
56	3,20
81,5	5,12

Oberhalb 82° fällt sie wieder, wie Kerp und Böttger[65]) festgestellt haben. In der folgenden Tabelle sind nach den Messungen von Puschin[66]) die Schmelzpunkte und Temperaturen der beginnenden Kristallisation der Zn-Hg-Legierungen angegeben.

Atomproz. Hg	Schmelzpunkt	
5,1	396° C	
15,1	354	
20,4	334	
25,0	317	
33,3	285	(Legierung erstarrt vollständig unter 200°)
40,0	262,3	
56,8	196,7	(Legierung erstarrt vollständig unter 100°)
66,6	155,0	
71,4	134,8	(Legierung erstarrt vollständig unter 70°)
82,0	88,25	
87,4	51,5	
97,4	ca. —41,5	

Der eutektische Punkt (ca. 4 Atomprozente Zn) liegt bei —42,5°.

Kadmium löst sich in Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Wärmeabsorption. Das Erstarrungsdiagramm der Cd-Hg-Legierungen ist durch sorgfältige Messungen von Bijl[67]) festgestellt worden. Diese Untersuchung ist für die Theorie der Kadmium-Elemente von Bedeutung. Danach bilden Hg und Cd zwei Reihen von Mischkristallen, welche eine Lücke einschließen. Diese liegt bei 75% bis 77% Cd, wo die zwei Arten von Mischkristallen mit dem flüssigen Gemisch im Gleichgewicht stehen. Durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Ketten:

Cd-Amalgam variabler Zusammensetzung
765,4 g $CdSO_4$ 8/3 H_2O auf 1 Liter
Cd-Amalgam 12,04 Atomproz. Cd.

wurde festgestellt, daß auch bei niederen Temperaturen ein Entmischungsgebiet besteht. Die Löslichkeit von Cd in Hg ist nach den Messungen von Kerp und Böttger[65]):

t °C	Löslichkeit in Hg Proz. Cd	t °C	Löslichkeit in Hg Proz. Cd
0	3,27	73	15,89
25	5,91	99	24,42
56,8	11,53		

Mit Hilfe des Erstarrungsdiagramms und der Kenntnis der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Zusammensetzung der Amalgame bei verschiedenen Temperaturen war es möglich, die bei den Cadmium-Elementen von Jaeger, Cohen u. a. beobachteten Unregelmäßigkeiten zu erklären.

Alfred Schulze.

Chemische Eigenschaften:

Verhalten gegen Gase[68]): Reine trockene Luft bzw. Sauerstoff oxydieren reines Quecksilber erst in der Nähe seines Siedepunktes; dagegen bedeckt sich unreines Quecksilber an der Luft schon bei Zimmertemperatur allmählich mit einer Oxydhaut aus den fremden Metallen. Nach Le Bon[69]) wird das Quecksilber selbst bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, wenn es Spuren von Magnesium enthält. Nach Macaluso greift Luft bei Gegenwart von Wasserdampf, nach Berthelot bei Gegenwart von Säuren das Quecksilber allmählich an. Nach Stark[69a]) nimmt es in einer elektrisch durchströmten Kanalstrahlenröhre Sauerstoff auf. Leitet man ozonisierten Sauerstoff durch Quecksilber, so wird es dickflüssig und erinnert zuletzt an Zinnamalgam[69b]). Am stärksten wirkt Ozon bei etwa 170° ein. Stickstoff, Argon und Helium wirken auf Quecksilber nicht

ein; doch nimmt Quecksilber nach Stark in einer elektrisch durchströmten Kanalstrahlenröhre Stickstoff auf, Argon dagegen nicht; nach Strutt[69c]) gibt durch elektrische Entladungen aktivierter Stickstoff ein Nitrid. Wasserstoff wird absorbiert und elektromotorisch wirksam gemacht. Als Kathode bei der Wasserelektrolyse bedeckt sich Quecksilber mit einer Schicht von Hydrid, welches noch länger als eine Stunde nach Unterbrechung des elektrischen Stroms Wasserstoff entwickelt. Fluor, Chlor, Brom, Jod vereinigen sich allmählich direkt mit Quecksilber. Fluorwasserstoffgas greift Quecksilber kaum an; reines Chlorwasserstoffgas kaum, bei Gegenwart von Sauerstoff langsam; Bromwasserstoffgas sehr langsam, schneller in der Hitze; Jodwasserstoffgas auch ohne Gegenwart von Sauerstoff schnell. Schwefelwasserstoffgas wirkt bei Gegenwart von Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, sonst erst bei 550° ein; Selenwasserstoffgas sehr allmählich; Schwefeldioxyd, Stickstoffoxyd, Kohlenstoffoxyd sind ohne Wirkung auf Quecksilber. Stickstoffdioxyd greift allmählich an. Azetylen und Zyan wirken kaum merklich ein.

Verhalten gegen Wasser:[68]) Wasser allein ist ohne Wirkung auf Quecksilber. Beim Schütteln mit Luft und Wasser bildet sich Ozon. In reinem Wasser ist es kaum merklich löslich; doch vermag es selbst bei gewöhnlicher Temperatur durch ziemlich dicke Wasserschichten hindurch zu verdunsten. Luftfreier Wasserdampf wird nicht zersetzt.

Verhalten gegen Metalle[70]): Amalgame (s. a. S. 755). Fast alle Metalle haben die Eigenschaft sich mehr oder weniger leicht mit Quecksilber zu legieren. Die entstehenden Legierungen werden als Amalgame (aus dem arabischen algamala oder dem griechischen malagma = erweichender Körper) bezeichnet. Mit vielen Metallen verbindet sich das Quecksilber direkt, mit manchen, z. B. Eisen, Chrom, Titan, Mangan, Zirkonium, Platinmetallen, nur indirekt. Die letzteren werden wahrscheinlich nur durch Unreinheit der Oberfläche an der Amalgamation verhindert. Mit den Alkalimetallen vereinigt sich das Quecksilber ziemlich heftig, meist unter Feuererscheinung, bei anderen Metallen ist zur Vereinigung Wärmezufuhr erforderlich. In manchen Fällen kann die Amalgamierung schwer amalgamierbarer Metalle durch Behandeln mit Quecksilbersalzlösungen erzielt werden. Ferner lassen sich Amalgame herstellen: Durch Elektrolyse von Metallsalzen mit Quecksilberkathode; durch Elektrolyse eines Quecksilbersalzes mit Metallkathode; durch Einwirkung eines anderen Amalgams mit großer Lösungstension auf Metallsalzlösungen; durch Behandlung der Salzlösung eines Metalls, das edler ist als Quecksilber (z. B. Silber, Gold), mit Quecksilber; durch Zusatz eines Metalles, das weniger edel als Quecksilber ist (z. B. Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Eisen), zu der Lösung eines Quecksilbersalzes. Mit Hilfe von Zink- und Natriumamalgam können auf diese Weise ziemlich alle Amalgame hergestellt werden. Bei der Amalgamierung bilden sich in der Regel chemische Verbindungen, zwischen Quecksilber und Metall. Je nach der Zusammensetzung und der Natur des fremden Metalls sind die Amalgame flüssig oder fest. So ist z. B. Natriumamalgam bereits mit 2% Natrium fest. Manche Amalgame sind unmittelbar nach ihrer Herstellung knetbar und erhärten erst nach einiger Zeit (Kupfer-, Zinn-, Kadmiumamalgam); solche Amalgame eignen sich zu Zahnkitten. Flüssige Amalgame hinterlassen beim Auspressen oder Abdestillieren des überschüssigen Quecksilbers zuweilen feste Amalgame von bestimmter Zusammensetzung (z. B. Silber- und Goldamalgam).

Technische Anwendung finden einige Amalgame: des Zinns für Spiegel, des Kadmiums (mit und ohne Zinn, Wismut, Silber, Gold oder Kupfer) für Zahnplomben und Kitte, sowie bei der Herstellung von Glühfäden aus Wolfram[70a]), des Goldes und Silbers in der Vergolderei und Versilberei, Kienmayersches Amalgam (Zinnzinkamalgam: 2 T. Hg, 1 T. Sn, 1 T. Zn) für Reibkissen der Elektrisiermaschinen.

Wismutamalgame (mit Zusatz von Blei, Zinn, auch Kadmium) dienen wegen ihrer Dünnflüssigkeit zum Ausspritzen anatomischer Präparate anstelle des früher üblichen gefärbten Wachses.

Verhalten des Quecksilbers gegen sonstige Stoffe[68]): Schwefel und Selen vereinigen sich mit Quecksilber beim Erhitzen. In geschmolzenem Phosphor löst sich Quecksilber; beim Erstarren des Phosphors scheidet es sich wieder aus. Mit Bor, Kohlenstoff und Silizium vereinigt es sich nicht. Von verdünnten wäßrigen, nicht oxydierenden Säuren, wie Salzsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, ferner Pflanzensäuren (z. B. Essigsäure) wird das Quecksilber bei Abwesenheit oxydierender Stoffe nicht angegriffen. Starke konz. Salzsäure, wäßrige, Brom- und Jodwasserstoffsäure, konz. Schwefelsäure, konz. und verdünnte Salpetersäure lösen es allmählich auf. Ätzende Alkalien, Ammoniaklösung, Lösungen von Alkalichloriden, Alkalichloraten, Alkalijodiden greifen das Quecksilber nicht an; doch begünstigen Am-

moniak, Kaliumchlorid, Kaliumjodid die Oxydation beim Schütteln des Quecksilbers mit Luft. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert das Quecksilber beim Schütteln und begünstigt die Löslichkeit in Säuren. In wäßrigen Lösungen von Natriumsulfid, sowie von Zyankalium löst es sich langsam bei Luftzutritt, ferner ist es merklich löslich in den wäßrigen Lösungen der Sulfosalze des Molybdäns, Wolframs, Vanadins, Arsens, Antimons, Zinns. Mit Salzsäure versetzte Lösungen von Kaliumbichromat und Ferrisalzen, wäßrige Lösungen von Ferrizyankalium (am besten bei Gegenwart von Kalilauge), Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Goldchlorid, Platinchlorid werden durch Quecksilber reduziert.

Kolloidchemisches Verhalten[71]): Quecksilber läßt sich schon durch Reiben oder Schütteln mit Wasser, Äther, Terpentinöl, besonders mit Essig, verschiedenen Salzlösungen (z. B. Kalziumchlorid, Salmiak, Natriumnitrat), durch Reiben mit Fett (Unguentum cinereum), Schwefel, Antimonsulfid, Zucker usw. auch in der Luftleere (aethiops per se) in eine feine graue, aus kleinen Tröpfchen bestehende Suspension verwandeln. In noch feinerer, in kolloider Zerteilung erhält man das Quecksilber aus stark verdünnten Quecksilbersalzlösungen durch manche chemische Reduktionsmittel, sowie durch Elektrolyse mit hochgespannten Strömen, ferner durch kathodische Zerstäubung von künstlich aufgelockertem Quecksilber. Reine Quecksilberhydrosole sind sehr unbeständig. Durch Zusatz von Schutzkolloiden (nach Gutbier und Weise[72]) eignen sich besonders Flohsamenschleim und Gummi arabicum) läßt sich die Beständigkeit etwas erhöhen. Die erhaltenen kolloiden Lösungen sind meist rehbraun bis braunschwarz, bei weniger feiner Zerteilung und dementsprechend geringerer Beständigkeit hellgrau, blaugrau bis dunkelgrau. Das kolloide Quecksilber läßt sich durch Elektrolyse und andere Stoffe (z. B. durch Alkohol, wenn das Schutzkolloid durch Alkohol fällbar ist) fällen. Die erhaltenen schwarzen Niederschläge zeigen in der Regel ebenfalls geringe Beständigkeit. Im frischen Zustand geben sie meist wieder klare Lösungen, die aber nur kurze Zeit haltbar sind. Eine größere Beständigkeit wird durch die Anwesenheit eines anderen beständigen Kolloids, nämlich der Zinnsäure, erzielt. Solche Präparate sind, entsprechend dem Cassiusschen Goldpurpur, als Quecksilber-Zinnsäureadsorptionsverbindung aufzufassen. Eine derartige Masse stellt das Hyrgol[73]) des Handels dar. Es ist eine schwarze feste, monatelang haltbare Masse, die stark mit anderen Stoffen verunreinigt ist und 73—80% Quecksilber enthält. In Wasser ist es meist nur teilweise löslich. Die Lösungen sind nicht lange haltbar.

Katalytische Erscheinungen: Bei vielen chemischen Prozessen wirkt Quecksilber als (negativer oder positiver) Katalysator[74]).

Physiologische Eigenschaften[75]): Wird Quecksilber in irgendeiner Form vom Körper resorbiert, so ruft es schwere Vergiftungserscheinungen hervor, welche sich durch Speichelfluß und einen metallischen Geschmack im Munde anzukündigen pflegen, worauf Erkrankungen des Zahnfleisches und der Knochen, aber auch solche der Lunge, Leber, Niere und des Nervensystems folgen können. Das metallische Quecksilber ist im allgemeinen, verglichen mit den löslichen Quecksilberverbindungen, noch recht harmlos, weil es nur schwer resorbiert wird. Sehr gefährlich sind aber Quecksilberdämpfe. Die Empfindlichkeit gegen Quecksilber ist individuell außerordentlich verschieden. Die besten Schutzmittel für Arbeiter in Quecksilberfabriken sind vorbeugender Art: kräftige körperliche Konstitution, gute Ernährung, gute Lüftung der Fabrikräume, Vermeidung der Nahrungsaufnahme in den Arbeitsräumen und Herausziehen aus dem Betrieb auch bei geringem Unwohlsein. Auch bei Arbeitern in Spiegelbeleganstalten und bei der Herstellung der Edisonschen Glühlampen (infolge öfteren Platzens der Quecksilberpumpe) sind Quecksilbervergiftungen beobachtet worden. In feinzerteilter Form (Unguentum cinereum, Hyrgol) findet das metallische Quecksilber medizinische Anwendung bei Hautkrankheiten, Lues usw.

Materialprüfung: Reines Quecksilber benetzt Glas und Porzellan nicht, unreines hinterläßt an den Gefäßwänden einen sog. Schweif und bedeckt sich an der Luft allmählich mit einer Oxydschicht. Reines Quecksilber darf, in Salpetersäure gelöst, abgedampft und geglüht, keinen Rückstand hinterlassen. Über Prüfung von Quecksilber für Kadmiumnormalelemente s. [76]). Der Nachweis von Quecksilber in anderen Stoffen geschieht am bequemsten durch Verflüchtigung mit oder ohne Zuschläge zum Freimachen des Quecksilbers (z. B. Eisenfeile mit etwas Mennige) in einem Tiegel, den man fest mit einem Golddeckel zur Bindung des Quecksilbers bedeckt (Probe von Eschka). Der Gehalt an Quecksilber ergibt sich aus der Gewichtszunahme des Golddeckels[77]). Bei größerem Quecksilbergehalt schließt man durch Erhitzen mit wasserfreiem Ätzkalk oder Bleioxyd in einem einseitig geschlossenen

Rohr auf und läßt das Quecksilber im kalteren offenen Teile des Rohrs sich kondensieren. In Quecksilbersalzlösungen läßt sich das Quecksilber leicht durch Hineinstellen eines blanken Kupferbleches nachweisen, welches sich bei Gegenwart von Quecksilber mit silberweißem, nicht hitzebeständigem Amalgam überzieht. Auch die Einwirkung von wäßrigen Zinnchlorürlösungen wird zum Nachweis des Quecksilbers viel benutzt. Hierüber vgl. die analytischen Lehrbücher. In Zimmerräumen u. dgl. lassen sich Quecksilberdämpfe am besten durch Schriftzüge von ammoniakalischem Silbernitrat nachweisen, die schon durch eine Spur Quecksilber geschwärzt werden.

Haltbarkeit: Reines Quecksilber hält sich unter gewöhnlichen Umständen an der Luft unverändert. Wird es aber an der Luft längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit Oxyd. In chemischer Beziehung steht es den Edelmetallen nahe. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es ebenso wie Silber angegriffen. Im übrigen ist es chemisch wenig aktiv, weshalb es auch in chemischen Laboratorien als Sperrflüssigkeit bei gasometrischen Arbeiten verwendet wird.

Allgemeines über Arbeiten mit Quecksilber: Sämtliche Arbeiten mit Quecksilber sind zweckmäßig auf einem besonderen, mit einem etwa 2 cm hohen Rand oder einer entsprechenden Rinne versehenen Holztisch auszuführen. Apparate, die viel Quecksilber enthalten, sind am besten nochmals in einen größeren Holzkasten zu setzen, der im Fall des Bruches alles Quecksilber aufnehmen kann. Es ist durchaus zu vermeiden, Quecksilber auf den Boden zu verschütten, da dann leichter Gelegenheit zu Quecksilbervergiftungen gegeben wird (z. B. durch Verschleppen in Heizkörper). Wenn möglich wird man das Arbeiten mit Quecksilber in besondere, vom übrigen Betriebe getrennte Räume verlegen. Man nimmt zur Arbeit stets starkwandige Gefäße, und nicht die dünnen chemischen Kochflaschen und Bechergläser, welche der Gefahr der Zertrümmerung zu leicht ausgesetzt sind.

Oberflächliches Amalgamieren von Metallen[78]: Zink wird in Salzsäure, Kupfer und Messing in verdünnter Salpetersäure mit einer metallischen Oberfläche versehen (abgebeizt) und dann in Quecksilber getaucht oder mit solchem eingerieben. Nachher wäscht man mit Wasser und entfernt etwa vorhandenes überschüssiges Quecksilber durch Abwischen. Statt in Quecksilber kann man in eine saure Lösung von Quecksilberchlorid bzw. -nitrat eintauchen. Durch das Amalgamieren des Zinks wird eine gleichmäßigere Abnutzung in galvanischen Elementen erzielt. Um Eisen zu amalgamieren, verzinnt man es vorher in der Hitze. Platin, ganz frisch gereinigt, amalgamiert sich häufig schon beim Eintauchen in Quecksilber, sonst bringt man es als Kathode in eine Lösung von Quecksilbernitrat oder wendet Natriumamalgam an.

Reinigung von Quecksilber: Von mechanisch anhaftenden Verunreinigungen (Staub, Wasser, feste Amalgame usw.) reinigt man es zunächst durch Filtration durch einen 3—4fachen Fließpapiertrichter, in dessen Spitze einige Löcher mit einer Stecknadel gebohrt sind, dann preßt man es durch Leder, wozu man einen Trichter mit längerem Rohr benutzt, dessen unteres Ende umgekröpft ist, so daß man Waschleder darüber binden kann.[79]) Fett wird durch Ausschütteln mit etwas Kali- oder Natronlauge oder Benzol und Alkohol entfernt. Sehr stark mit unedlen Metallen verunreinigtes Quecksilber, wie z. B. das zum Amalgamieren von Zinkplatten wiederholt benutzte, reinigt man am besten zunächst durch Schütteln mit Kaliumbichromatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure. Bei weniger unreinem Quecksilber zieht man durch Schütteln mit verdünnter 6—10%iger Salpetersäure oder einer mit Salpetersäure versetzten 5%igen Merkuronitratlösung aus unter wiederholtem gründlichem Nachwaschen mit Wasser. Auch Schütteln mit Eisenchlorid wird empfohlen.[79a]) Bequemer als das Schütteln ist es, das Quecksilber aus einem mit mehreren feinen Öffnungen versehenen Trichter durch eine 1—1½ m lange Schicht der erwähnten Flüssigkeiten fallen zu lassen. Ein aufgebogener unterer Fortsatz des Rohres dient als Quecksilberverschluß und läßt das Quecksilber trocken und rein heraustreten. Eventuell läßt man das Quecksilber durch mehrere derartige Apparate[80]) gehen. Edelmetalle lassen sich auf diesem Wege nicht beseitigen. Diese müssen durch Abdestillieren des Quecksilbers, besonders im Vakuum, entfernt werden. Für diesen Zweck sind eine große Reihe, zum Teil sehr komplizierter Apparate beschrieben worden. Am einfachsten gestaltet sich die Destillation in dem in Kohlrauschs Lehrbuch[80]) skizzierten Apparat.

Verunreinigte Quecksilberreste sammelt man am besten in einer Flasche mit Merkuronitratlösung, die man von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Da das Merkuronitrat Neigung hat, die Glasstopfen zu verkleben, schmiert man diese mit ein wenig Vaselin ein.[81])

Zur direkten Gewinnung von reinem

Quecksilber werden empfohlen: Destillation von sublimiertem Zinnober mit Kalk oder Eisenfeile aus eisernen Retorten oder Destillation von Quecksilberoxyd und Ausschütteln des überdestillierten Quecksilbers mit sehr verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure. Für Normalelemente ist nach W. Jaeger[82]) elektrolytische Reinigung erforderlich; nach Ostwald und Luther[76]) genügt jedoch vielfach zweimaliges Schütteln mit Merkuronitratlösung. Das Quecksilber des Handels ist stets mehr oder weniger durch fremde Metalle verunreinigt.

Verwendbarkeit[83]): Die größten Mengen Quecksilber werden bei den Amalgamierungsverfahren zur Gewinnung von Gold und Silber verwendet. Bedeutende Mengen werden in der Sprengstoffindustrie auf Knallquecksilber für Zündhütchen und Sprengkapseln verarbeitet. Größere Mengen sind in der Technik für Quecksilberluftpumpen im Gebrauch. In der Metallindustrie wird es zum Ablöschen, Brünieren und Härten von Eisen und Stahl gebraucht. Die Herstellung von Quecksilberspiegeln ist durch sanitäre Vorschriften derartig erschwert, daß diese Industrie in Deutschland so gut wie vollständig verschwunden ist. Sehr vielseitig ist die Anwendung des Quecksilbers in der Physik und physikalischen Technik. So wird es z. B. für Thermometer, Baro- und Vakuummeter, Thermoregulatoren, als Sperrflüssigkeit für Gase, zum Dichten von Glashähnen, zum Eichen von elektrischen Widerständen (Rheostaten), für elektrische Sicherungen, Kontakte, Unterbrecher, Umschalter, für Gleichrichter, Quecksilberdampflampen, als Depolarisator in galvanischen Elementen, ferner in Normalelementen und der Normalelektrode, im Kapillarelektrometer, im Quecksilbervoltameter und in Elektrizitätszahlern gebraucht. In der Chemie dient es als Sperrflüssigkeit bei gasometrischen Arbeiten, als Kathode in der Elektroanalyse. Endlich wird Quecksilber auf Amalgam (Schmelzsicherungen, Metallkitte, Zahnplomben, für Feuervergoldung) und Verbindungen (für medizinische und technische, besonders auch photographische Zwecke) verarbeitet. Bei gasometrischen Arbeiten usw. kann das Quecksilber oberhalb 70° durch Woodsches Metall (49,87% Bi, 26,81 % Pb, 13,23% Sn, 10,13% Cd) und ähnliche leicht schmelzende Legierungen ersetzt werden.[84]) Über Anwendung rotierenden Quecksilbers für Hohlspiegel s. [85]). S. a. Desinfektionsmittel 16, 60.

E. Groschuff.

Wirtschaftliches: Die Welterzeugung von Quecksilber betrug in den Jahren 1912 bis 1917 (nach Chemical Trade Journal) in t:

	1912	1913	1914	1915	1916	1917
Vereinigte Staaten	853	688	563	716	1018	1230
Österreich	763	820	850	850	850	850
Ungarn	85	89	85	85	85	85
Italien	1000	1004	1073	985	1092	997
Spanien	1256	1246	953	1222	795	855
Rußland	—	—	—	27	37	17
Mexiko und andere Länder	153	136	136	136	136	136
Insgesamt	4110	3983	3660	4021	4013	4170

Die Hauptproduzenten sind demnach die Vereinigten Staaten, Österreich, Italien, und Spanien. Die Hauptmenge der Erzeugung der Vereinigten Staaten entstammt Kalifornien, die österreichischen Bergwerke liegen in Idria. In den 8 Jahren von 1904 bis 1911 betrug die Welterzeugung im Jahresdurchschnitt nach den „Statist. Zusammenstellungen" der Metallgesellschaft 3600 t, in den folgenden 6 Jahren laut obenstehender Zusammenstellung rund 4000 t. Auf diese Steigerung war natürlich der Krieg mit seinem Bedarf an Initialzündern von Einfluß; im übrigen darf die Welterzeugung als nahezu konstant angesehen werden. In Rußland, das 1904 noch 332 t und 1905 noch 318 t erzeugte, fiel seitdem die Produktion sehr schnell, so daß sie 1909 und 1910 nur noch ganz unbedeutend war und schließlich in den Jahren 1911—1914 völlig zum Stillstand kam.

Handel: Quecksilber wird in Flaschen von 75 engl. Pfund (= 34 kg) gehandelt (vor dem 1. 6. 1904 enthielt die Standardflasche 75,6 Pfund). Die Hauptproduktionsländer führen einen erheblichen Teil ihrer Erzeugung aus, Spanien sogar die gesamte Produktion. Italiens Ausfuhr betrug in den Jahren 1913—1916 993, 760, 853 und 766 t, die der Vereinigten Staaten im Durchschnitt des Jahrfünfts

1904/1908 337 t und im Durchschnitt der nächsten 5 Jahre nur noch 71 t. Die Vereinigten Staaten haben also in zunehmendem Maße ihre Produktion selbst verbraucht Österreich-Ungarn hat vor dem Krieg alljährlich etwa 78% seiner Erzeugung an das Ausland abgegeben; 65% dieser Ausfuhr gingen nach Deutschland, 17% nach Britisch-Indien. Der Quecksilberhandel Englands und Deutschlands gestaltete sich folgendermaßen (in t):

	1909	1910	1911	1912	1913
Deutschland					
Einfuhr	723	836	926	990	961
Ausfuhr	29	30	37	37	53
England					
Einfuhr	1468	1517	1584	1608	1543
Ausfuhr	750	842	1070	1097	912

An der Einfuhr Deutschlands im Jahre 1913 (1912) waren Österreich-Ungarn mit 490 (492) t, Italien mit 393 (327) t und England mit 28 (119) t beteiligt. 1911 (und 1910) waren auch die asiatische Türkei mit 30 (69) t und Mexiko mit 27 (20) t vertreten. Die Ausfuhr ging zu erheblichem Teil nach Rußland.

Die Preise für Quecksilber betrugen in San Franzisko während des Jahrzehnts 1904/1913 535 M. für 1 dz, die Durchschnittspreise der einzelnen Jahre waren 1904 542 M., 1905 497 M., 1906 524 M., 1907 495 M., 1908 552 M., 1909 568 M., 1910 581 M., 1911 575 M., 1912 525 M., 1913 491 M. Für die ersten 9 Monate des Jahres 1919 ergab sich ein Durchschnittspreis von 1144 M. Die Notierungen für spanisches Quecksilber in London lauteten 1904: 478 M. (höchster Preis) und 446M. (niedrigster Preis); sie erreichten einen Tiefstand im Jahre 1906 mit 428 und 397 M., um dann bis 1911 auf 580 und 464 M. zu steigen. 1913 schwankte der Preis zwischen 449 und 420 M. Für Österreich wird ein Durchschnittspreis der Vorkriegszeit von 431 M. genannt. Die „Monatlichen Nachweise" geben als Preis des nach Deutschland eingeführten Quecksilbers 500 M. für 1 dz an.

F. Scharf.

Literatur:

1. Internat. Atomgewichtskommission, seit 1912.
2. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der anorgan. Chemie V, 2 351 (1914).
3. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie V, II.
4. Chappuis, Trav. Bur. int. **13** (1903).
5. Thiesen, Scheel und Sell, Wiss. Abh. PTR. **2**, 184 (1895) und Thiesen und Scheel, Z. Instrumk. **18**, 138 (1895).
6. Regnault, Trav. Bur. int. 2, II, 1, (1893).
7. Victor Meyer, Ber. chem. Ges. **12**, 1476 (1879).
8. A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. **157**, 353 (1876).
9. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **47**, 347 (1911).
10. Carnazzi, Nuov. Cim. **5**, 180 (1903).
11. F. Dolezalek u. F. Speidel, Z. physik. Ch. **94**, 72 (1920).
12. K. Scheel u. W. Heuse, Ann. Phys. (4) **33**, 291 (1910).
13. S. Koch, Wied. Ann. **14**, 1 (1881).
14. S. Koch, Wied. Ann. **19**, 870 (1883).
15. Dewar, Chem. News **71**, 200 (1895).
16. Rydberg, Z. physik. Ch. **33**, 358 (1900).
17. Bartoli u. Stracciati, Gazz. chim. ital. **25**, I 387 (1895): N. Cimento (4) **1**, 29 (1895).
18. Naccari, Atti di Tor. **23**, 1 (1888).
19. Nordmeyer u. Bernoulli, Verh. D. Physik. Ges. **9**, 178 (1907).
20. F. Pollitzer, Z. El. Chem. **17**, 6 (1911).
21. F. Henning, Ann. Phys. (4) **43**, 282 (1914).
22. G. Tammann, Z. anorg. Ch. **40**, 59 (1904).
23. J. Bender, Physik. Z. **16**, 246 (1915); **19**, 410 (1918).
24. Cailletet, Colardeau u. Riviére, Compt. rend. **130**, 1585 (1900).
25. Regnault, Pogg. Ann. **111**, 402 (1860).
26. Hertz, Wied. Ann. **17**, 193 (1882).
27. Ramsay u. Young, J. Chem. Soc. **49**, 37 (0000).
28. F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Phys. 12. Aufl., p 138.
29. A. Gehrts, Z. techn. Phys. **1**, 61 (1920).
30. Thiesen, Scheel u. Sell, Wiss. Abh. PTR. **2**, 73 (1895).
31. F. Hoffmann u. W. Meißner, Z. Instrumk. **39**, 212 (1919).
32. G. Vicentini u. D. Omodei, Atti di Tor. **23** (1887); Wied. Ann. Beibl. **12**, 176 (1888).
33. G. Gehlhoff u. F. Neumeier, Verh. D. Phys. **21**, 201 (1919).
34. F. E. Smith, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 525 (1914).
35. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Leiden Nr. 110, Nr. 120b (1911).
36. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Leiden Nr. 124c, 1911
37. Kam. Onnes u. G. Holst, Versl. Akad. Amsterdam **23**, 506 (1914); Dies. Phys. Lab. Leiden Nr. 142, 1914.
38. Landolt-Börnstein, Tabellen **4**, 1073 (1912).
39. W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Ann. Phys. **43**, 1165 (1914); **45**, 1089 (1914).
40. Lafay, Ann. Chim. Phys. (8) **19**, 293 (1910).
41. Berndt, Ann. Phys. (4) **23**, 932 (1907).
42. G. C. Schmidt, Ann. Phys. (4) **35**, 408 (1911).
43. Strutt, Phil. Mag. (6) **4**, 596 (1902).
44. K. Noll, Wied. Ann. **53**, 874 (1894).

45. E. Wagner, Ann. Phys. (4) **27**, 955 (1908).
46. E. Oosterhuis, Arch. néerland (III. A.) **2**, 7 (1912).
47. P. Cermak, Ann. Phys. (4) **33**, 1203 (1910).
48. J. Königsberger u. J. Weiß, Ann. Phys. (4) **35**, 1 (1911).
49. Honda, Ann. Phys. (4) **32**, 1046 (1910).
50. Neumann, Z. physik. Ch. **14**, 228 (1894).
51. Genaueres siehe: F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 12. Aufl., S. 417.
52. Palmaer, Z. physik. Ch. **59**, 187 (1907).
53. Wied. Ann. **47**, 767 (1892); Ann. Phys. **23**, 176 (1907).
54. H. Rubens u. O. v. Baeyer, Ber. Berl. Akad. 339, 1911.
55. Recklinghausen, Elektrotechn. Z. **23**, 492 (1902).
56. J. Stark, Physik. Z. **5**, 673 (1904).
57. Handbuch der Naturwissenschaften III, p. 303.
58. Hagen u. Rubens, Ann. Phys. (4) **1**, 352 (1900); **8**, 1 (1902); **11**, 873 (1903).
59. C. u. M. Cuthberson, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 149, 151 (1909).
60. Ramsay, J. Chem. Soc. 521 (1889).
61. M. v. Wogan, Ann. Phys. (4) **23**, 369 (1907); Z. El. Chem. **13**, 558 (1907).
62. Cattaneo, Rend. Acc. Lincei Roma IV, 7; I, 88.
63. Fenschel, Dental Cosmos 1909—1910.
64. J. Würschmidt, Verh. D. Physik. Ges. **14**, 1065 1912.
65. Kerp u. Böttger, Z. anorg. Ch. **23**, 439 (1900).
66. N. A. Puschin, Z. anorg. Ch. **36**, 201 (1901).
67. Bijl, Z. physik. Ch. **41**, 649 (1902).

Alfred Schulze.

68. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorgan. Chemie V, 2, 394 und 1667 (1914).
69. Le Bon, Compt. rend. **131**, 706 (1900).
69a. Stark, Physik. Z. **14**, 497 (1913).
69b. v. Antropoff, J. prakt. Chemie (2) **77**, 315 (1908).
69c. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 539 (1913).
70. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der anorg. Chem. V **2**, 404 (1914). Reinglaß, Chem. Technologie der Legierungen I, 464 (1919).
70a. Allgem. Elektrizitätsges. DRP. 207395.
71. Ebenda S. 352 und 1656 (1914). — Abegg, Handb. d. anorg. Ch. II **2**, 547 (1905).
72. Gutbier u. Weise, Koll. Z. **25**, 97 (1919).
73. Höhnel, Pharm. Ztg. **43**, 868 (1898).
74. Näheres s. Woker, Katalyse, Stuttgart bei Enke 1910.
75. Übergewerbliche Quecksilbervergiftungen vgl. Muspratt, Technische Chemie **7**, 480 (1900). Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chemie V **2**, 476 (1914). Ferner Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, Leipzig bei Veit u. Comp.
76. Ostwald u. Luther, Physikochemische Messungen, 2. Aufl. Leipzig bei Engelmann, 1902, 363.
77. Kerl, Metallurg. Probierkunst, 2. Aufl. 1882, 499. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., II, 174 (1905).
78. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 12. Aufl. Leipzig u. Berlin bei Teubner 1914, 38.
79. Abbildung eines solchen Apparates vgl. Wiedemann und Ebert, Physikalisches Praktikum, 4. Aufl. Braunschweig bei Vieweg u. Sohn 1899, 537.
79a. Bewährt ist das Verfahren von Finkner, vgl. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., II, 181 (1905).
80. Abbildung vgl. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 12 Aufl., 32.
81. Ostwald u. Luther, Physikochemische Messungen, 2. Aufl. 132.
82. W. Jaeger, Wied. Ann. **48**, 209 (1893). Z. f. Instrumentenkunde 1892, 354.
83. Zahlreiche Spezialliteratur über die Verwendung des Quecksilbers und seiner Verbindungen findet sich Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Ch. V **2**, 482 u. 1687 (1914), nachgewiesen.
84. V. Meyer, Ber. chem. Ges. **1876**, 1217.
85. R. W. Wood, Astrophys. J. März 1909; vgl. Gmelin-Kraut-Friedheim S. 495.

E. Groschuff.

Quecksilberarsenit s. Desinfektionsmittel 66.
Quecksilberazid s. Stickstoffwasserstoffsäure.

Quecksilberchlorid, Sublimat, Ätzsublimat, Merkurichlorid; lat.: mercurius sublimatus corrosivus, hydrargyrum bichloratum; frz.: chlorure de mercure; engl. chloride of mercury. *Chem. Zus.:* $HgCl_2$. Mol.-Gew. 270,9. Hg: 73,83%, Cl: 26,17%. Farblose, weiße, rhombische Kristalle vom spez. Gew. 5,320. Spez. Wärme 0,0689. Schmp. 265°, wobei es ziemlich flüchtig ist. Sp. 303°. Bildungswärme $Hg, Cl_2 = + 63{,}16$ kcal. Mit Wasserdampf etwas flüchtig.

Volumgewicht der Lösungen in Wasser von 20° bzw. 15° C [1]) bezogen auf Wasser von 4° C (Schröder, Gerlach):

Proz. $HgCl_2$	Vol.-Gew.	Proz. $HgCl_2$	Vol.-Gew.
1	1,0072	9	1,0815
2	1,0148	10	1,095
3	1,0236	11	1,1035
4	1,0323	12	1,115
5	1,0411	13	1,127
8	1,0710[1])		

Löslich in konz. Schwefelsäure. Aus dieser Lösung kann Quecksilberchlorid beim Kochen unzersetzt verflüchtigt werden. In wässriger Salzsäure leichter als in

Wasser löslich. Sehr leicht löslich in Wasser, das 1/2 seines Gewichtes an Salmiak enthält, löslich in Alkohol und Äther.

Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Kochsalzlösung (Hohmeyer u. Rickert, Pharm. Ztg. 33, 738).

Proz.-Geh. der Kochsalzlösung	100 T. Kochsalzlösung lösen g $HgCl_2$ bei 15° C	65° C	100° C
26	128	152	208
25	120	142	196
10	58	68	110
5	30	36	64
1	14	18	48
0,5	10	13	44

100 T. Glyzerin lösen bei 15,5° 7,5 T. Quecksilberchlorid. Reichlich löslich in flüchtigen Ölen. Die Lösung des $HgCl_2$ in Wasser ist ein schlechter Leiter des elektr. Stromes. Die wässerige Lösung wird durch die Einwirkung von Licht oder organischen Substanzen unter Bildung von Merkurochlorid, Sauerstoff und Salzsäure zersetzt. Sie löst Quecksilberoxyd unter Bildung von basischem Quecksilberchlorid. Aus Lösungen von Quecksilberchlorid mit Alkalichloriden wird durch Alkalihydroxyde kein Quecksilberoxyd gefällt. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Quecksilbersulfid. Zinnchlorür fällt Merkurochlorid. Aldehyde, Kalzium, Magnesium und Zink reduzieren in neutraler oder saurer Lösung zu met. Quecksilber, das mit den Metallen Amalgame bildet. Lösliche Formiate reduzieren zu Merkurochlorid oder zu met. Quecksilber. Kaliumjodid fällt gelbes Merkurijodid, das im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist. Eisenchlorür wird im ultravioletten Lichte zu Eisenchlorid oxydiert; das entstehende Quecksilberchlorür wird durch Eisenchlorid im Dunkeln umgekehrt wieder zu Quecksilberchlorid oxydiert (Lichtakkumulator). Quecksilberchlorid ist sehr giftig. Quecksilberverbindungen verursachen Entzündung des Zahnfleisches und der Schleimhaut des Mundes, Verdauungsstörungen, unregelmäßiges Zittern und Schütteln der Gliedmaßen (Quecksilberzittern), Krämpfe und Tod. Gegenmittel: Einnehmen von flüssigem Eiweiß, Milch, gebrannter Magnesia, Mehlbrei, Eisenpulver, Opiumtinktur, Kaliumjodid; Schwitzbäder, kräftige Nahrung.

Verwendung: Quecksilberchlorid dient zur Herstellung von Quecksilberoxyd, von Kalomel durch Erhitzen eines Gemisches von 4 T. Quecksilberchlorid mit 3 T. Quecksilberoxyd, zur Herstellung von Sublimatpapier und Quecksilberverbandstoffen; es dient als Arzneimittel, als Desinfektionsmittel (s. d. 62) in Chirurgie und Geburtshilfe, als Bakterienschutzmittel für Nitrozellulose, in 0,7%iger Lösung zum Konservieren von Holz (Kyanisieren), zum Ätzen von Stahl. In der Photographie zur Verstarkung von Negativen: Losung I: 5 g $HgCl_2$, 5 g Kochsalz in 100 ccm Wasser; Lösung II: 5—10 ccm Ammoniak (s = 0,91) in 100 ccm Wasser. Ferner zur Herstellung von Anthranil (Kalle u. Co., DRP 194364 u. 194811) von rotem Zinnober nach A. Eibner, DRP 263472, Z. f. angew. Ch. 26 II, 349 (1913) mit frischer schwefelgesättigter Kaliumpolysulfidlösung, Fällen, Erhitzen, Entschwefeln, Auswaschen des gebildeten Thiosulfats und Trocknen bei 100° C. Zur Herstellung von Spritzbrühen für Obstbäume verwendet man nach AP 875525: 8 T. $HgCl_2$, 2,3 T. Quecksilbersulfid, 1 T. Kochsalz, 0,7 T. Schwefel in 500—5000 T. Wasser. In der analytischen Chemie dient Quecksilberchlorid zum Nachweise von Ammoniak, zur Bestimmung von Kaliumjodid.

Preise: Quecksilberchlorid

techn. Pulver	% kg	M. 450,00
„ in Stücken . . .	% „	„ 490,00
Pulver DAV.	% „	„ 470,00
chem. rein, in Kristallen	% „	„ 500,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; W. C. Fikentscher, Marktredwitz (Bayern); E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze vor Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 5, 2.

Ed. Schenk.

Quecksilberchlorür, Merkurochlorid, Kalomel, lat.: hydrargyrum chloratum mite; frz.: protochlorure de mercure (Calomel); engl.: subchloride of mercury (Calomel). *Chem. Zus.:* HgCl. Mol.-Gew. 234,45. Hg: 84,94%, Cl: 15,06%. Weißes amorphes Pulver oder stachlich kristallinische Massen (quadratische Prismen) vom spez. Gew. 6,56. Verdampft in der Hitze ohne zu schmelzen und sublimiert bei etwa 373° C. Bei gewöhnlicher Temperatur geht Kalomel allmählich in Quecksilberchlorid über; ebenso bei Gegenwart von Feuchtigkeit, Kochsalz, Zucker oder Zitronensäure. Färbt sich am Lichte schwach gelb. In Wasser sehr schwer löslich. 1 l Wasser löst bei 18° 2,1 mg HgCl. Durch kochendes Wasser wird es grau und zerfällt in met. Quecksilber und Quecksilberchlorid. Unlöslich in Alkohol, Äther, Azeton und verdünnten Säuren. Löslich

in fl. Ammoniak, Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Durch kochende Salzsäure, sowie durch heiße konz. Lösungen von Alkalichloriden oder Kalziumchlorid wird es in Quecksilberchlorid und met. Quecksilber gespalten. Wird beim Übergießen mit Ammoniak schwarz gefärbt. Zinnchlorür, auch saure Körpersäfte reduzieren zu met. Quecksilber. Kalomel wirkt auch in kolloidem Zustande beschleunigend auf die Magensaftabscheidung ein. Ist unter Lichtabschluß oder in gelben Gläsern aufzubewahren, weil sonst Zersetzung eintritt, die ihn giftig macht.

Verwendung: Merkurochlorid dient zum Verdünnen von Farben fur die Porzellanmalerei zur Herstellung von bengalischen Fackeln (Thenius, Dingl. Journ. 173 (1874) 411). In der Medizin als Abführmittel (s. a. Desinfektionsmittel 61), in der analytischen Chemie zum Nachweise kleiner Mengen Rhodanwasserstoffsäure und deren Salzen in festen und flussigen tierischen Stoffen.

Preise: Kalomel

DAV.	1	kg	M.	6,00
gefällt	1	„	„	6,00
prapariert, DAV. . . .	1	„	„	6,00
sublimiert, in Stucken .	1	„	„	6,00

Bezugsquellen: Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin N 39; E. de Haen, chem. Fabrik „List“, Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie **5**, 2.

Ed. Schenk.

Quecksilberfulminat s. Sprengstoffe V, 10.
Quecksilberjodid s. Farbstoffe I, 73.

Quecksilberoxyd, lat.: hydrargyrum oxydatum; frz.: oxyde de mercure; engl.: oxide of mercury. *Chem. Zus.:* HgO. Mol.-Gew. 216. Hg: 92,59%, O: 7,41%. Quecksilberoxyd bildet zwei Modifikationen:

a) Gelbes Quecksilberoxyd, hydrargyrum oxydatum flavum. Amorphes Pulver.

b) Rotes Quecksilberoxyd, roter Präzipitat, hydrargyrum oxydatum rubrum; rotes glänzendes kristallinisches Pulver von scharfem metallischem Geschmack und ätzender, stark giftiger Wirkung. Spez. Gew. 11,2. Wird beim Reiben oder durch Kochen mit Wasser vorübergehend in die gelbe Modifikation übergeführt.

Beide Modifikationen sind isomer; die verschiedene Farbe rührt von der verschiedenen Teilchengroße her. Beim Erhitzen werden beide Modifikationen schwarz, nach dem Erkalten gelbrot. Beim Erhitzen auf etwa 400° zerfallt Quecksilberoxyd in met. Quecksilber und Sauerstoff. Mit Ammoniak entsteht $2HgO.NH_3$, das beim Erhitzen lebhaft verpufft. In heißer Kalziumchloridlösung reichlich löslich. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich glanzende Kristalle von Kalziumquecksilberoxychlorid, $CaCl_2.2HgO.4H_2O$ aus.

Quecksilberoxyd farbt sich am Lichte infolge Zersetzung unter Abscheidung met. Quecksilbers, oberflächlich schwarz. Wasserstoff reduziert zu met. Quecksilber, ebenso Glyzerin bei Gegenwart von Alkali, durch Hydrazin wird es unter Explosion reduziert.

Quecksilberoxyd beschleunigt die Oxydation organischer Körper beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Verwendung: Quecksilberoxyd dient zur Herstellung von Sauerstoff, zum Verbrennen organischer Substanzen, zur Überfuhrung von Metallchloriden in Metalloxyde, in der Medizin (s. a. Desinfektionsmittel 50) innerlich bei Entzündungen der Schleimhäute und gegen Syphilis, in Salbenform äußerlich, z. B. bei Augenkrankheiten: Rote Quecksilbersalbe besteht z. B. aus 9 T. Paraffinsalbe und 1 T. Quecksilberoxyd. Quecksilberoxyd dient ferner (mit Graphit gemischt) als Depolarisator in galvanischen Elementen, zum Verdunnen von Farben in der Porzellanmalerei, in Verbindung mit Kuprozyanid oder Kuprosulfozyanid als Schiffsbodenanstrich. Nach DRP 24156 setzt man hierfür zu alkoholischen Lösungen von Pech oder Kolophonium 33 T. Kopal, 28 T. Caput mortuum, 3 T. Leinölfirnis, 3 T. Rizinusöl, 5 T. Karbolsäure und 10 T. gelbes oder rotes Quecksilberoxyd zu. Es fixiert Weinfarbstoffe und dient zur Entfernung des natürlichen Rotweinfarbstoffes bei der Untersuchung von Rotweinen.

Preise: Quecksilberoxyd

rot, präzipitiert, techn.	%	kg	M.	580,00
„ in Stücken, mediz..	1	„	„	6,40
„ präp., med. DAV..	1	„	„	6,40
krist. hochrot	1	„	„	8,50
gelb, gefällt, techn. . .	%	„	„	600,00
„ „ DAV. . .	1	„	„	9,20

Bezugsquellen: W. C. Fikentscher, Marktredwitz (Bayern); E. de Haen, chem. Fabr. „List“, Seelze vor Hannover; E. Merck, Darmstadt.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie **5**, 2.

Ed. Schenk.

Quecksilberoxyzyanid s. Desinfektionsmittel 64.

Quecksilbersulfid, Schwefelquecksilber, Zinnober (s. d.); lat.: hydrargyrum sulfuratum; frz.: sulfure de mercure; engl.: sulphide of mercury. *Chem. Zus.:* HgS. Mol.-Gew. 232. Hg: 86,21%, S: 13,79%. Quecksilbersulfid bildet eine schwarze amorphe und eine rote kristallinische Modifikation.

Die schwarze Modifikation bildet ein amorphes mikroskopisches Pulver vom spez. Gew. 7,81. Spez. Wärme 0,0512. Leiter des elektr. Stromes. An der Luft erhitzt, verflüchtigt es sich ohne Rauch oder Beschlag und verbrennt zu Schwefeldioxyd und Metall. Unter Luftabschluß erhitzt sublimiert Quecksilbersulfid als dunkelrote Masse von kristallinischem Gefuge. Beim längeren Erwärmen des schwarzen Sulfids in einer Lösung von Ammoniumsulfid oder Alkalisulfid auf 50° C entsteht rotes Quecksilbersulfid.

Die rote Modifikation bildet kochenillerote diamantglänzende hexagonale Kristalle oder ein scharlachrotes Pulver von der Härte 2—2,5 und dem spez. Gew. 8,0—8,1. Spez. Wärme 0,0517. Leitet den elektr. Strom nicht. Verändert sich am Lichte und wird infolge Zersetzung dunkel. Sublimiert bei Luftabschluß bei etwa 446° ohne Zersetzung und Rückstand. Beim Erwärmen mit Natriumthiosulfatlösung wird die Farbe des Zinnobers feuriger.

Roter Zinnober wird durch Beimischen von Schwerspat, Gips, Eisenoxyd, Mennige usw. verfälscht.

Verwendung: Quecksilbersulfid wird als rote Farbe (Zinnober, Vermillon = gemahlener Zinnober, Chinesisch Rot, Bergzinnober) (s. Farbstoffe I, 100) verwendet. Als Füll- und Beschwerungsmittel und zum Färben von Gummiwaren, zum Färben künstlicher Gaumen (Gummizeitung 27, 706). Als schwarzes Quecksilbersulfid dient es zum Färben von Horn, Holz und Geweben (auch zum Vorbeizen und zum Beschweren von Seide vorgeschlagen)

Deutscher Außenhandel in Zinnober nach Menge und Wert:

Jahr	Einfuhr t	Einfuhr Wert in 1000 M.	Ausfuhr t	Ausfuhr Wert in 1000 M.
1906	13	36	215	1014
1907	10	64	219	1029
1908	15	77	168	898
1909	6,9	38	186	1062
1910	4,8	28	147,5	878
1911	6,3	37	148,6	732
1912	6,5	36	128,5	653
1913	4,9	26	128,4	634

Im Jahre 1913 wurden eingeführt: von Großbritannien 2,6 t, Österreich-Ungarn 1,8 t; ausgeführt wurden: nach Rußland 35,8 t, nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika 30,6 t.

Preise: Zinnober Ia . . . . 1 kg M. 6,50
„ IIa . . . . 1 „ „ 6,00

Bezugsquellen: Quecksilbersulfid: E. de Haen, chem. Fabrik „List", Seelze bei Hannover; E. Merck, Darmstadt; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz. Zinnober: Hartmann u. Hauers, GmbH., Hannover; Holzverkohlungsindustrie AG., Konstanz-Baden; G. Siegle u. Co., GmbH., Stuttgart.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie 5, 2.

Ed. Schenk.

Quecksilberzyanid s. Desinfektionsmittel 63.
Queensmetall s. Legierungen V, B, 4.
Querzitrin s. Farbstoffe I, 74.

R

Rabitzrohrmatte s. Steine V, L, d.
Radiergummi s. Kautschuk.
Radioaktinium s. Radioktive Stoffe.

Radioaktive Stoffe.

Übersicht:

Radioaktive Stoffe (der Name von Radius: Der Strahl) (franz.: substances radioactives; engl.: radioactive substances) sind solche Substanzen, die spontan und unbeeinflußt von chemischen und physikalischen Einwirkungen Strahlen aussenden, welche die umgebende Materie physikalisch und chemisch zu beeinflussen vermögen, indem sie z. B. das umgebende Gas ionisieren, wie Licht auf die photographische Platte wirken, Fluoreszenzerscheinungen hervorrufen usw. Henri Becquerel[5]) entdeckte im Jahre 1896 eine neue Eigenschaft der Materie, indem er nachwies, daß Uransalze selbsttätig und dauernd eine durchdringende Strahlung aussenden. Diese Erscheinung, die man zunächst als Becquerelstrahlen bezeichnete, wurde insbesondere von dem Ehepaar Curie weiter verfolgt und schon zwei Jahre später gelang es den Beiden, aus Rückständen der Uranpechblende die ersten Radiumsalze zu isolieren.[6]) Als Führer bei diesen Arbeiten, die sehr zeitraubend und schwierig waren, weil große Substanzmengen (eine Tonne Pechblende von Joachimsthal hat einen theoretischen Gehalt von 170 mg Radiumelement) verarbeitet werden mußten, diente ihnen die Messung der Strahlung durch eine elektrische Methode, auf die später (s. S. 774) noch näher einzugehen ist. 1899/1900 glückte es dann A. Debierne und F. Giesel, mit dem Lanthan das Aktinium abzuscheiden. 1902 fanden L. Elster und H. Geitel, F. Giesel, K. A. Hofmann und E. Strauß das Radioblei, 1905 trennte O. Hahn aus Thorprodukten das Radiothor und das Mesothor ab. 1907 fanden B. B. Boltwood und bald danach O. Hahn sowie auch Marckwald das Ionium. Die Entdeckungsgeschichte der mehr oder weniger kurzlebigen Zerfallsprodukte des Radiums, Radiothors usw. sei hier übergangen; erwähnt sei nur noch, daß O. Hahn und L. Meitner 1918 das Protaktinium auffanden.

A. Die Eigenschaften der radioaktiven Stoffe.

a) *Die Strahlung*: Die radioaktiven Stoffe senden drei verschiedene Arten von Strahlen aus: die α-, β- und γ-Strahlen. Diese Bezeichnung stammt von Rutherford[7]), der 1902 in einer grundlegenden Arbeit die vorher verwirrende Menge von Einzelbeobachtungen und Teilergebnissen sichtete und ordnete. Auf seinen Resultaten fußend, können wir heute sagen:

Die α-Strahlen sind positiv elektrisch geladene Teilchen und zwar Heliumatome, die mit Geschwindigkeiten von 15 000—20 000 km/sec von den radioaktiven Stoffen abgeschleudert werden. Sie sind mit den von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen zu vergleichen.

Die β-Strahlen sind negative Elektronen. Ihre Geschwindigkeit schwankt zwischen 100 000 bis fast 300 000 km/sec. Sie unterscheiden sich von den in Entladungsröhren entstehenden Kathodenstrahlen nur durch ihre bedeutend größere Geschwindigkeit.

Die γ-Strahlen sind Strahlen im engeren Sinne des Wortes. Sie stellen wie die Licht- und Röntgenstrahlen eine elektromagnetische Wellenbewegung vor; nur ist die Wellenlänge der γ-Strahlen erheblich viel kleiner. Sie liegt zwischen 10^{-8} bis 10^{-9} cm.

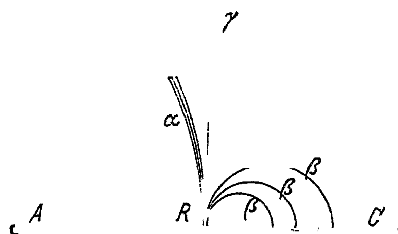


Abb. 1.

Die Erklärung, die wir uns heute von diesen Strahlen machen, wurde besonders durch zwei Untersuchungsmethoden vermittelt. Die eine ist die Ablenkung der Strahlen durch ein magnetisches oder elektrisches Feld. Die zweite Methode beruht auf den Absorptionserscheinungen, die die Strahlungen beim Durchgang durch feste und gasförmige Stoffe erleiden. Die Abb. 1 zeigt den Verlauf der drei Strahlungen, wenn wir ein in einem engen zylindrischen Gefäß befindliches Radiumpräparat einem magnetischen oder elektrischen Felde aussetzen. Das anfangs senkrecht in die Höhe gehende Strahlenbündel wird in drei Teile zerlegt, die mit α, β und γ bezeichnet sind. (Es sei übrigens schon hier bemerkt, daß alle drei Strahlenarten zusammen nur von Gemischen radioaktiver Stoffe ausgesandt werden.)

Besonders wichtig ist die Natur der α-Strahlen. Sie werden von den drei Strahlenarten am leichtesten absorbiert. Sie vermögen nur eine ganz bestimmte Schichtdicke einer jeden Substanz zu durchdringen. Man bezeichnet dieselbe als **Reichweite**. Sie hängt von der Geschwindigkeit der α-Strahlen ab. Die Reichweiten für Luft liegen zwischen 2,5 und 6,8 cm; in festen Körpern sind sie erheblich geringer. So werden selbst die schnellsten α-Teilchen schon von einer Aluminiumfolie von 0,06 mm Dicke völlig aufgehalten.

Die α-Strahlen tragen bei weitem den größten Teil (etwa 99%) der gesamten Strahlungsenergie, die von radioaktiven Stoffen ausgeht. Treffen α-Strahlen auf Zinksulfid, so bringen sie dieses vorübergehend zum Leuchten. Unter der Lupe kann man beobachten, daß dieses Leuchten aus einer großen Zahl von Lichtblitzen besteht, die man als Szintillationen bezeichnet. **Regener**, **Rutherford** und **Geiger** haben 1908 die Zahl von Lichtblitzen (n) bestimmt, die ein bestimmtes Radiumpräparat in der Zeiteinheit erzeugt. Andererseits haben sie festgestellt, welche elektrische Gesamtladung (E) von den im gleichen Zeitabschnitt ausgesandten α-Strahlen getragen wird. $\frac{E}{n}$ ist dann die Ladung, die ein α-Teilchen trägt. Diese wurde genau doppelt so groß gefunden, wie die elektrische Einheitsladung, die z. B. ein Wasserstoffion trägt, d. h. $= 2 . 1{,}59 . 10^{-19}$ Coulomb.

Wesentlich ist nun noch, nachzuweisen, daß der materielle Träger der positiven Ladung der α-Strahlen Helium ist. Dies gelang **Rutherford** und **Royds** (1909)[8], indem sie Radiumemanation in ein dünnwandiges Glasröhrchen (Wandstärke weniger als 1/100 mm) einschlossen, dessen Wände wohl für die schnellbewegten α-Teilchen, nicht aber für Heliumgas durchlässig waren. Nach einigen Tagen konnte in einem das dünnwandige Glasröhrchen umgebenden zweiten Glasrohr spektroskopisch Helium nachgewiesen werden, woraus sich direkt ergab, daß die von der Radiumemanation ausgesandten α-Strahlen, die durch die dünne innere Glaswand hindurchgeflogen waren, nach Verlust ihrer positiven Ladung Helium wurden.

Die Strahlen radioaktiver Körper haben die Eigenschaft, die Luft zu ionisieren, d. h. für Elektrizität leitend zu machen. Befinden sich z. B. zwei Elektroden, die durch geeignete Aufladung eine gewisse Potentialdifferenz haben, in Luft einander gegenübergestellt, so geht nur dann Elektrizita[illegible] einem Pol zum anderen, wenn Ione[illegible]anden sind. Auf dieser Ionisierung [illegible] Luft beruht die Messung der radioaktiven Stoffe, vgl. S. 774.

b) *Der Zerfall der radioaktiven Stoffe.* Die ersten experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen über die Erscheinungen der Radioaktivität hatten bald zur Erkenntnis über die Natur, die Eigenschaften und die Wirkungen der radioaktiven Strahlen geführt. Ungleich schwieriger war es, die Ursache der Strahlungsvorgänge zu finden, d. h. eine Theorie aufzubauen, welche die Strahlung der radioaktiven Stoffe erklärte. Die erste wesentliche Erkenntnis in dieser Hinsicht waren Beobachtungen, aus denen man schließen konnte, daß die Fähigkeit, Strahlen auszusenden, an den Atomen der radioaktiven Elemente haftet, und daß sie völlig unbeeinflußt ist von chemischen oder physikalischen Zuständen irgendwelcher Art. Weder extreme Temperaturen noch hoher Druck, weder Belichtung noch Überführung in andere chemische Verbindungen verursachten Verminderung oder Vermehrung der Strahlung.

Da stellten zu Anfang dieses Jahrhunderts **Rutherford** und **Soddy**[9]) eine Theorie zur Erklärung dieser Vorgänge auf, die für die weitere Entwicklung der Radioaktivität fundamental und überaus fruchtbringend gewirkt hat: Die Theorie des Atomzerfalls (Atomzerfalls-Hypothese, Transformations- oder Desaggregationstheorie).

Nach dieser Theorie sind die Atome der radiochemischen Elemente keine letzten unteilbaren Einheiten der Materie, sondern sie sind aus kleineren Elementarbestandteilen aufgebaute Gebilde, welche sich in einer dauernden Umwandlung, in einem Zerfall befinden. Die Anordnung ihrer Bestandteile ist im Gegensatz zu der der inaktiven Elemente eine **instabile**; dies hat zur Folge, daß stufenweis Umlagerungen unter gleichzeitiger Ausscheidung von Elementarbestandteilen stattfinden. Jede Stufe stellt eine neue Gruppierung der noch vorhandenen Bestandteile dar mit geänderten chemischen und physikalischen Eigenschaften, d. h. sie stellt ein neues Element dar, das durch den Zerfall des ursprünglichen gebildet wurde. Als Folgeerscheinung dieses Zerfalles tritt die radioaktive Strahlung auf.

Betrachten wir z. B. das Radium, so beobachten wir, daß es sich unter Aussendung von α-Strahlen zunächst in ein neues chemisches Element, in die Radiumemanation umwandelt, die ein inertes Gas vom Typus der Edelgase darstellt. Nachdem die α-Strahlen ihre Ladung ab-

gegeben haben, ergibt sich dann folgende Gleichung:

Radium = Emanation + Helium.

Nun ist das Atomgewicht des Radiums zu 226,0[10]) bestimmt worden, das des Heliums zu 4,0. Wenn also aus einem Atom Radium ein Atom Helium und ein Atom Radiumemanation entstehen, so muß das Atomgewicht der Radiumemanation = 226 — 4 = 222 sein, und dieser Wert ist tatsächlich experimentell bestätigt worden.[11])

Auch diese Emanation wandelt sich wieder unter Aussendung von α-Strahlen um. Von erheblicher Wichtigkeit ist nun die Frage nach dem zeitlichen Verlauf der Umwandlung. Trennen wir von einem Radiumpräparat die Emanation ab, z. B. durch Auskochen aus einer wäßrigen Lösung eines Radiumsalzes, und bestimmen wir zu einem beliebigen Zeitpunkt 0 die vorhandene Menge und wiederholen dies in der Folge mehrmals, so ergibt sich uns folgendes Bild. Von 100 Teilen Radiumemanation, die zum Zeitpunkt 0 vorhanden waren, ist nach 3,85 Tagen nur noch die Hälfte vorhanden, d. h. 50 Teile, nach weiteren 3,85 Tagen 25 Teile, nach weiteren 3,85 Tagen 12,5 Teile und so fort. Während also die Zeit in arithmetrischer Progression zunimmt, nimmt die Emanationsmenge geometrisch ab. Am anschaulichsten werden diese Verhaltnisse durch ein Kurvenbild dargestellt. Die Abb. 2 zeigt den soeben in Zahlen ausgedrückten Zerfall der Radiumemanation.

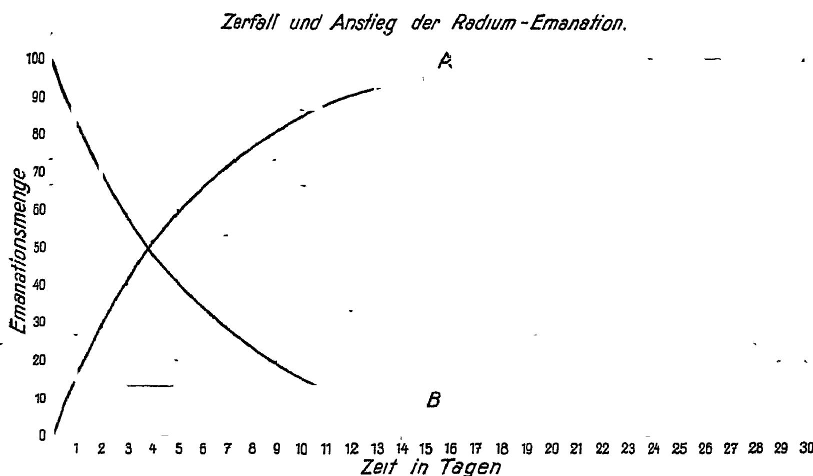


Abb. 2.

Diese Gesetzmäßigkeit, die auch sonst bei manchen chemischen Reaktionen zu beobachten ist, läßt sich ausdrücken durch die Gleichung $\frac{J_t}{J_o} = e^{-\lambda t}$

Darin bedeutet J_o die zur Zeit 0, J_t die zur Zeit t vorhandene Menge des radioaktiven Körpers, e die Basis der natürlichen Logarithmen (2,71828) und λ die sogenannte Zerfallskonstante, auch Radioaktivitäts-, Umwandlungs- oder Transformationskonstante genannt, die für jedes radioaktive Element einen ganz bestimmten Wert hat, die das sicherste Charakteristikum desselben bedeutet. Je größer λ ist, desto schneller zerfällt das Radioelement und umgekehrt. λ der Radiumemanation ist z. B. = 0,180 Tage, was besagen will, daß von 1000 Atomen 180 im Tag zerfallen. Die Proportion:

$$180 : 1000 = 1 : x$$

liefert uns dann für x = 5,55 die Zahl der Atome der Radiumemanation, von denen eines pro Tag zerfällt. Diese Zahl, der reziproke Wert von λ, wird **mittlere Lebensdauer** genannt.

Am meisten anschaulich ist es aber — und daher auch am meisten eingebürgert — die Zeit T anzugeben, in der die Hälfte aller anfangs vorhandenen Atome zerfallen ist, die **Halbwertszeit** oder **Halbwertsperiode**. Man kann sie aus λ berechnen, indem man in der obigen Gleichung $J_t = \frac{J_o}{2}$ setzt.

$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T}$. Daraus folgt, wenn man logarithmiert und ausrechnet:

$$T = \frac{0{,}69515}{\lambda}.$$

Für λ = 0,180 Tage (Radiumemanation) berechnet sich dann T = 3,85 Tage. Dieser Wert, 3,85 Tage, gibt uns aber nicht nur

an, mit welcher Geschwindigkeit die Emanation zerfällt, sondern er bedeutet zugleich auch die Bildungsgeschwindigkeit der Emanation aus Radium; d. h. aus emanationsfreiem Radium entstehen in 3,85 Tagen 50% der zum Gleichgewicht fehlenden Emanationsmenge, nach weiteren 3,85 Tagen sind 75% entstanden und so fort. Ist das Gleichgewicht erreicht, dann zerfallen und entstehen in gleichen Zeiten gleiche Mengen. Vgl. Abb. 2.

Man hatte im Laufe der Jahre eine große Anzahl von radioaktiven Elementen (über 30) gefunden und auch festgestellt, daß diese zum Teil die gleichen chemischen Eigenschaften hatten, so daß sie im periodischen System in dieselben Gruppen gehörten; andererseits erkannte man, daß zwei Elemente, die in einer Umwandlungsreihe unmittelbar aufeinander folgten, immer in verschiedene Gruppen des periodischen Systems eingefügt werden mußten. Die für die Reihenfolge geltenden Gesetzmäßigkeiten wurden zuerst von Fajans[12]) im Jahre 1913 und bald darauf von Soddy[13]) aufgestellt. Man bezeichnet sie als die Verschiebungssätze:

1. Nach einer α-Umwandlung findet man das entstandene Element zur zweitniedrigeren Gruppe des periodischen Systems (2 Gruppen nach links in einer Horizontalreihe) von seiner Muttersubstanz verschoben.

2. Nach einer β-Umwandlung findet eine Verschiebung zur nächst höheren Gruppe (eine Gruppe nach rechts) statt.

Als diese Sätze aufgestellt wurden, war die chemische Natur vieler Radioelemente und damit ihre Stellung im periodischen System noch unbekannt. Mit Hilfe dieser Sätze aber ist es nicht nur gelungen, die Zerfallsreihe der Radioelemente aufzustellen, sondern man konnte auch zwei neue Elemente entdecken, das Uran X und das Protaktinium.

Man unterscheidet demgemäß heute drei große Reihen radioaktiver Stoffe:
die Uran-Radiumreihe,
die Aktiniumreihe,
die Thoriumreihe,
wobei noch bemerkt sei, daß nach neuesten Untersuchungen ein genetischer Zusammenhang zwischen der Uran-Radiumreihe und der Aktiniumreihe sichergestellt ist. Man vermutet, daß das Uran Y die Muttersubstanz des Protaktiniums ist.

Die folgenden Tabellen I u. II zeigen die einzelnen Zerfallsprodukte. Die arabischen Zahlen sind die Atomgewichte, die römischen Zahlen geben die Gruppen des periodischen Systems an, in denen die einzelnen Glieder der Reihe stehen. Ein Element, das unter einem anderen steht, ist durch α-Strahlung entstanden, ein Element, das rechts von einem anderen steht, ist durch β-Strahlung entstanden.

Tabelle I.

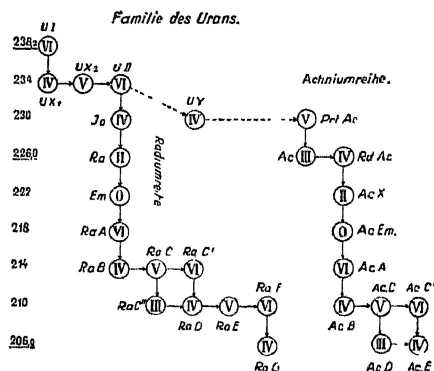
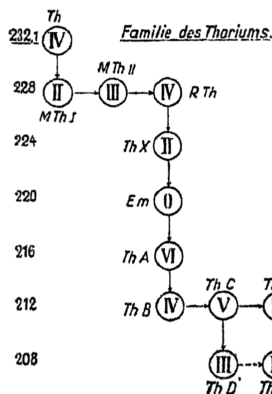


Tabelle II.



c) *Die Chemie der radioaktiven Stoffe.* Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die gewinnbaren Mengen radioaktiver Stoffe außerordentlich gering sind, wenn man von Uran und Thorium absieht. Eine Tonne Pechblende enthält 170 mg Radiumelement, eine Tonne Monazitsand enthält eine Mesothoriummenge, die in ihrer Strahlung etwa 3 mg Radiumelement äquivalent ist, die in mg Gewicht angegeben aber nur etwa 0,01 mg beträgt. Daraus erhellt schon, wie ungemein schwierig es ist, Radioelemente rein darzustellen. Dazu kommt noch, daß die meisten dieser Stoffe wegen ihrer kurzen Lebensdauer nicht in wägbaren Mengen erhalten werden können. So ist man bei der Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften darauf angewiesen, ihr Verhalten bei Reaktionen anderer, in größeren Mengen beigemischter Elemente zu studieren. Es war zunächst sehr zweifelhaft, ob man daraus Schlüsse

auf die wahren chemischen Eigenschaften der Radioelemente ziehen dürfe, ob man aus den Beobachtungen an ganz winzigen Quantitäten Eigenschaften annehmen dürfe, die dieselben Substanzen in wägbaren Mengen haben müßten. Diese Zweifel schwanden erst, als H. Mc. Coy und W. Ruß (1907) beobachteten, daß Radiothorium und Thorium mit chemischen Mitteln nicht zu trennen waren, d. h. als im chemischen Sinne gleiche Elemente angesprochen werden mußten. Dieselbe Erscheinung wurde bald bei vielen anderen radioaktiven Elementen beobachtet. Man erkannte z. B., daß folgende 7 Elemente dieselben chemischen Eigenschaften hatten, obgleich ihre Atomgewichte, wie die beigefügten Zahlen beweisen, um volle 8 Einheiten schwankten: RaG 206, Pb 207, ThD_2 208, RaD 210, AcB (211), ThB 212, RaB 214.

Durch Mischung dieser Elemente nach beliebigen Gewichtsmengen kann man verschiedene Mischelemente herstellen, die sämtlich Bleicharakter haben und chemisch untrennbar sind. Ihr Atomgewicht ist dann nur abhängig von den vorhandenen Mengen der einzelnen Anteile.

Alle diese Elemente gehören nun ihrem gleichen chemischen Charakter entsprechend in dieselbe Gruppe und an dieselbe Stelle des periodischen Systems. Soddy hat vorgeschlagen, solche Elemente als isotop zu bezeichnen.

Isotop, also im chemischen Sinne des Wortes ein und dasselbe Element, sind:

U_I, U_{II}	zeigen die Reaktionen des	Urans	
Th, Rth, Io, Ux_1, Uy, RdAc	,, ,, ,, ,,	Thoriums	
Bi, RaE, RaC, ThC, AcC	,, ,, ,, ,,	Wismuts	
Pb, RaD, RaB, ThB, AcB, RaG, ThD, AcD	,, ,, ,, ,,	Bleis	
Tl, RaC′, ThC , AcC′	,, ,, ,, ,,	Thalliums	
Po (RaF), RaA, ThA, AcA, RaC′, ThC′, AcC′	stehen am nächsten dem	Tellur	sind aber nicht identisch mit diesen
RaEm, ThEm, AcEm.	,, ,, ,, ,,–	Xenon	
Ra, Mth_1, ThX, AcX	,, ,, ,, ,,	Barium	
Ac, Mth_2	,, ,, ,, ,,	Lanthan	
UX_2, Pa	,, ,, ,, ,,	Tantal	

Übersichtlicher ist die bildliche Darstellung, die Soddy im II. Teil seiner „Chemie der Radioelemente" gegeben hat. Es sei auch auf die Tabellen I u. II S. 769 verwiesen. Im folgenden werden nun die speziellen Eigenschaften der einzelnen Radioelemente in genetischer Reihenfolge besprochen.

I. Die Uran-Radiumreihe.

Uran I, Zeichen U_I, Metall. Atomgewicht: 238,18. Halbwertszeit: T = $4{,}9 . 10^9$ Jahre. Strahlung: α-Strahlen von 2,5 cm Reichweite (in Luft). Chemische Eigenschaften: 4- und 6-wertiges Element, letztes Glied der 6. Reihe des periodischen Systems (näheres über chemische und physikalische Eigenschaften und Konstanten, vgl. Uran Bd. III).

Zerfallsprodukt:

Uran X_1, Zeichen UX_1. Atomgewicht: 234. Halbwertszeit: T = 24 Tage. Strahlung: Weiche β-Strahlen, Halbwertsdicke $1{,}36 . 10^{-3}$ cm Al.*) γ-Strahlen, Halbwertsdicke $2{,}89 . 10^{-2}$ cm und 0,99 cm Al. Chemisches Verhalten: Isotop mit Thorium.

Zerfallsprodukt:

Uran X_2 (auch Brevium, Bv, oder Ekatantal) Zeichen UX_2. Atomgewicht: 234. Halbwertszeit: T = 1,15 min. Strahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke $4{,}81 . 10^{-2}$ cm Al. γ-Strahlen, Halbwertsdicke 4,95 cm Al. Chemisches Verhalten: Ähnlich dem Tantal, aber nicht isotop damit.

Zerfallsprodukt:

Uran II, Zeichen U_{II}. Atomgewicht: 234. Halbwertszeit: T = $2 . 10^6$ Jahre. Strahlung: α-Strahlen von 2,90 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Isotop mit Uran I.

Zerfallsprodukt:

Ionium, Zeichen Io und wahrscheinlich Uran Y**). Atomgewicht: 230. Halbwertszeit: T = 10^5 Jahre. Strahlung: α-Strahlen von 3,11 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Isotop mit Thorium.

Zerfallsprodukt:

Radium, Zeichen Ra. Atomgewicht: 225,97. Halbwertszeit: T = 1733 Jahre[14]). Strahlung: α-Strahlen von 3,30 cm Reichweite. β-Strahlen, Halbwertsdicke $2{,}2 . 10^{-3}$ cm Al. Chemisches Verhalten: Steht am nächsten dem Barium.

Radium findet sich in winzigen Mengen in allen Gesteinen und demgemäß auch im Meerwasser; die meisten Quellen enthalten Radiumemanation. In größerer Konzentration kommt es in Uran-Mineralien vor. Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Uran-Mineralien sowie deren Gehalt an Radium und Uran in Prozenten:

*) Über Halbwertsdicke vgl. den Absatz Messung S. 775.

**) Die Fortsetzung der vom Uran Y wahrscheinlich zum Actinium führenden Reihe s. S. 772.

Mineral	Herkunft	Radium %	Uran %
Carnotit	Colorado	$0,375 \cdot 10^{-5}$	16,00
Pechblende	St. Joachimstal	$1,48 \cdot 10^{-5}$	46,11
Pechblende	Norwegen	$2,05 \cdot 10^{-5}$	58,90
Broeggerit	Norwegen	$2,10 \cdot 10^{-5}$	63,89
Cleveit	Norwegen	$1,81 \cdot 10^{-5}$	54,90
Thorianit	Ceylon	$0,66 \cdot 10^{-5}$	18,60

Vergleicht man den Prozentgehalt an Uran und Radium, so sieht man, daß das Verhältnis der beiden Elemente in allen Mineralien annähernd dasselbe ist:

$$Ra : U = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

d. h. 1000 kg metallisches Uran enthalten 330 mg metallisches Radium (Radiumelement oder RaEl). Die Konstanz dieses Verhältnisses ist einer der wesentlichsten Beweise für den genetischen Zusammenhang von Uran und Radium.

Über die Darstellung des Radiums s. Technologie der radioaktiven Stoffe, S. 776.

Radium steht im periodischen System in der II. Vertikalgruppe, und zwar in der untersten Horizontalreihe. Es ist ein höheres Homologes der alkalischen Erden und demgemäß ordnen sich im großen ganzen seine chemischen Eigenschaften in die Reihe Ca, Sr, Ba, Ra ein, d. h. seine Salze sind meist schwerer löslich als die des Bariums. Radiumsulfat ist das schwerstlösliche Sulfat.

Metallisches Radium wurde von M. Curie u. A. Debierne[15]) elektrolytisch an einer Quecksilberkathode zuerst dargestellt. Es ist an der Luft sehr unbeständig. Sein Aussehen ist wie das des Bariums.

Schmelzpunkt: etwa 700°.

Dichte: etwa 6,0 (berechnet).

Spektrum: Wie alle alkalischen Erden färbt Radium die Bunsenflamme, und zwar intensiv karminrot. Das Flammenspektrum wurde von Runge und Precht[16]) bestimmt, das Bogen- und Funkenspektrum von verschiedenen Autoren beschrieben[17]).

Wärmeentwicklung: Infolge des Zerfalls entwickelt Radium wie alle radioaktiven Stoffe dauernd Wärme und hat darum ständig eine höhere Temperatur als seine Umgebung. Nach Bestimmung von St. Meyer und Heß[18]) entwickelt 1 g Radium mit seinen Zerfallsprodukten 132,3 cal in der Stunde. Diese Zahl ergibt umgerechnet 0,1539 Watt. Da die mittlere Lebensdauer des Radiums 2500 Jahre ist, so ergibt sich eine totale Energie von $2,9 \cdot 10^{9}$ cal oder $1,21 \cdot 10^{17}$ Erg.

Zerfallsprodukte:

Radiumemanation, Niton, Zeichen RaEm. Atomgewicht: 222. Halbwertszeit: T = 3,85 Tage. Strahlung-α Strahlen von 4,16 cm Reichweite (in Luft). Chemisches Verhalten: Inertes Gas der Edelgasgruppe.

Die Radiumemanation findet sich stets in der Umgebung von Radium. Häufig ist sie aber auch getrennt davon, wie z. B. in Quellwassern und in der Atmosphäre, aber nur in kleinsten Spuren. 1 L Gasteiner Wasser enthält $6 \cdot 10^{-10}$ Curie (s. unten), 1 cbm Luft im Durchschnitt 10^{-10} Curie. Gewonnen wird die Radiumemanation durch Auskochen aus wäßrigen Lösungen von Radiumsalzen.

Im Gleichgewicht mit 1 g Radiumelement befinden sich nach Messungen von Debierne[19]) und Gray, sowie Ramsay[20]) 0,8, 0,66, 0,6 und 0,58 cmm Radiumemanation, nach Berechnungen von Rutherford[21]) 0,6 cmm.

Man bezeichnet diese Menge als 1 Curie. 10^{-3} Curie = 1 Millicurie, 10^{-6} Curie = 1 Mikrocurie, 10^{-10} Curie = 1 Eman (auf Grund der Freiberger Beschlüsse über die Messung radioaktiver Quellen, 1921).

Dampfdrucke der Radiumemanation (nach Rutherford):

Dampfdruck	Temperatur
760 mm	— 65° C
250 ,,	— 78° ,,
50 ,,	—101° ,,
9 ,,	—127° ,,

Löslichkeit: Radiumemanation ist löslich in Wasser und vielen anderen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Toluol, Azeton, Äthylalkohol, Olivenöl usw. Rausch v. Traubenberg[22]) sowie Mache[23]) haben festgestellt, daß die Emanation, wie alle anderen Gase das Henrysche Gesetz befolgt. Auch von gekühlter Kohle wird sie stark absorbiert.

Spektrum: Das Spektrum der Radiumemanation wurde von Rutherford und Royds[24]) bestimmt. Nach kurzer Aufbewahrung im Geißlerrohr zeigt sich bereits das Heliumspektrum.

Radiumemanation erfüllt als Gas jeden Raum, der geboten wird. So können die Zerfallsprodukte sich auch auf inaktiven Körpern niederschlagen (aktiver Niederschlag). Diese Erscheinung wurde bereits

1899 vom Ehepaar Curie beobachtet. Sie nannten diese bald wieder verschwindende Aktivität induzierte Aktivität.

Zerfallsprodukt:

Radium A, Zeichen RaA. Atomgewicht: 218. Halbwertszeit: T = 3,05 min. Strahlung: α-Strahlen von 4,75 cm Reichweite (in Luft). Chemisches Verhalten: Ähnlich wie Tellur, isotop mit Polonium.

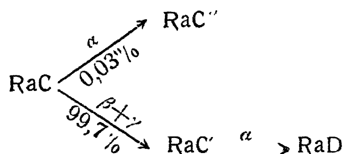
Zerfallsprodukt:

Radium B. Zeichen RaB. Atomgewicht: 214. Halbwertszeit: T = 26,8 min. Strahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke $5{,}3 . 10^{-2}$, $8{,}6 . 10^{-3}$, $8 . 10^{-4}$ cm Al. γ-Strahlen, Halbwertsdicke $3{,}0 . 10^{-3}$, $1{,}73 . 10^{-2}$ 1,36 cm Al. Chemisches Verhalten: Isotop mit Blei.

Zerfallsprodukt:

Radium C, Zeichen RaC. Atomgewicht: 214. Halbwertszeit: T = 19,5 min. Strahlung: α-Strahlen von 6,94 cm Reichweite. β-Strahlen, Halbwertsdicke $5{,}3 . 10^{-2}$, $1{,}31 . 10^{-2}$ cm Al. γ-Strahlen, Halbwertsdicke 6,03 cm Al. Chemisches Verhalten: Isotop mit Wismut.

Zerfall:



Radium D, Zeichen RaD. Atomgewicht: 210. Halbwertszeit: T = 16 Jahre. Strahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke $1{,}26 . 10^{-4}$ cm Al. γ-Strahlen, Halbwertsdicke 0,015 und 0,70 cm Al. Chemisches Verhalten: Isotop mit Blei.

Zerfallsprodukt:

Radium E, Zeichen RaE. Atomgewicht: 210. Halbwertszeit: T = 5,0 Tage. Strahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke $1{,}61 . 10^{-2}$ cm Al. γ-Strahlen wie Radium D. Chemisches Verhalten: Isotop mit Wismut.

Zerfallsprodukt:

Radium F, Polonium, Zeichen RaF, Po. Atomgewicht: 210. Halbwertszeit: T = 136 Tage. Strahlung: α-Strahlen von 3,85 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Steht dem Tellur am nächsten.

Zerfallsprodukt:

Radium G, Zeichen RaG. Atomgewicht: 206. Strahlung: Keine Strahlen. Chemisches Verhalten: Isotop mit Blei. Radium G wird als Radium-Blei bezeichnet und bildet das Ende der Radiumreihe.

II. Die Aktiniumreihe.

Es wurde beim Zerfall des Uran II (S. 770) darauf hingewiesen, daß dieses wahrscheinlich über Uran Y zur Aktiniumreihe führt. Es folgen hier die einzelnen Glieder dieser Reihe.

Uran Y, Zeichen UY. Atomgewicht: (230). Halbwertszeit: T = 25,5 Stunden. Strahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke, $2{,}3 . 10^{-3}$ cm Al. Chemisches Verhalten: Isotop mit Thorium.

Zerfallsprodukt:

Protaktinium, Zeichen Pa. Atomgewicht: (230). Halbwertszeit: T = etwa $12 . 10^{3}$ Jahre. Strahlung: α-Strahlen von 3,49 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Steht dem Tantal am nächsten.

Zerfallsprodukt:

Aktinium, Zeichen Ac. Atomgewicht: (226). Halbwertszeit: T = ca. 20 Jahre. Strahlung: Wahrscheinlich β-Strahlen. Chemisches Verhalten: Steht dem Lanthan am nächsten.

Zerfallsprodukt:

Radioaktinium, Zeichen RdAc. Atomgewicht: (226). Halbwertszeit: T = 19 Tage. Strahlung: α-Strahlen von 4,2 cm Reichweite. β-Strahlen, Halbwertsdicke $4 . 10^{-3}$ cm Al. γ-Strahlen, Halbwertsdicke $2{,}8 . 10^{-2}$ und 3,5 cm Al. Chemisches Verhalten: Isotop mit Thorium.

Zerfallsprodukt:

Aktinium X, Zeichen AcX. Atomgewicht: (222). Halbwertszeit: T = 11,5 Tage. Strahlung: α-Strahlen von 4,3 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Isotop mit Radium.

Zerfallsprodukt:

Aktiniumemanation, Zeichen AcEm. Atomgewicht: (218). Halbwertszeit: T = 3,92 sec. Strahlung: Strahlen von 5,6 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Inertes Gas der Edelgasgruppe.

Zerfallsprodukt:

Aktinium A, Zeichen AcA. Atomgewicht: (214). Halbwertszeit: T = 0,002 sec. Strahlung: α-Strahlen von 6,3 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Isotop mit Polonium.

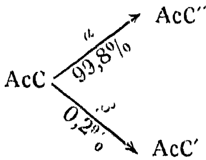
Zerfallsprodukt:

Aktinium B, Zeichen AcB. Atomgewicht: (210). Halbwertszeit: T = 36,1 min. Strahlung: Weiche β- und geringe γ-Strahlung. Chemisches Verhalten: Isotop mit Blei.

Zerfallsprodukt:

Aktinium C, Zeichen AcC. Atomgewicht: (210). Halbwertszeit: T = 2,15 min. Strahlung: α-Strahlen von 5,2 cm Reichweite und geringe β-Strahlen. Chemisches Verhalten: Isotop dem Wismut.

Zerfall:



inium C'', Zeichen AcC''. Atomgewicht:)6). Halbwertszeit: T = 4,71 min. rahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke .10^{-2} cm. Aluminium γ-Strahlen, ılbwertsdicke 3,5 cm Aluminium. Chesches Verhalten: Isotop mit dem Thalm.

Zerfallsprodukt:

nium C, Zeichen AcD. Atomgewicht: ·6). Aktinium D ist das inaktive letzte ·fallsprodukt der Aktiniumreihe und ·d Aktiniumblei genannt. Es ist isotop t Blei.

Die Thoriumreihe.

ium Zeichen Th Metall. Atomicht: 232,15. Halbwertszeit: $1,5.10^{10}$ ıre. Strahlung: α-Strahlen von 2,72 cm chweite. Chemisches Verhalten: Vier-·tiges Element, letztes Glied der IV. ıppe des periodischen Systems (näheres r chemische und physikalische Eigenaften und Konstanten, vgl. Thorium III).

Zerfallsprodukt:

thorium 1, Zeichen Mth_1. Atomicht: 228. Halbwertszeit: 6,7 Jahre. ahlung: Wahrscheinlich sehr weiche trahlen (aber noch nicht nachgewiesen). mische Eigenschaften: Isotop mit Ran. Daher enthalten alle Mesothoriumparate, die aus uranhaltigen Thomineralien gewonnen werden, auch lium. Radiumfreies Mesothorium kann alten Thoriumsalzen, zum Beispiel aus n Glühstrumpfrückständen gewonnen den. Solche gealterten Thoriumsalze en mit der Halbwertszeit von 6,7 Jahren othorium nachentwickelt, und man n letzteres abscheiden, indem man die ·rige Lösung mit Ammoniak fällt. entstehende Niederschlag enthält dann Thorium, die Lösung das Mesothorium.

erfallsprodukt:

thorium$_2$, Zeichen Mth_2. Atomicht: (228). Halbwertszeit: 6,2 Std. ıhlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke 10^{-2} bis $1,8.10^{-2}$ cm Al. γ-Strahlen, bwertsdicke 0,027 und 5,98 cm Al. misches Verhalten: Steht am nächsten Lanthan.

erfallsprodukt:

othorium, Zeichen Rth (Rdth). Atomicht: 228. Halbwertszeit: T = 1,90 Jahre. Strahlung: α-Strahlen von 3,87 cm Reichweite, auch geringe β-Strahlen. Chemisches Verhalten: Isotop mit Thorium. Es wird aus Lösungen besonders bei Gegenwart von Thorium, Aluminium oder Eisen gefällt.

Zerfallsprodukt:

Thorium X, Zeichen ThX. Atomgewicht: 224. Halbwertszeit: 3,64 Tage. Strahlung: α-Strahlen von 4,30 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Isotop mit Radium. Bleibt im Filtrat, wenn man Radiothorlösungen mit Ammoniak fällt.

Zerfallsprodukt:

Thoriumemanation, Zeichen ThEm. Atomgewicht: 220. Halbwertszeit: T = 54,5 sec. Strahlung: α-Strahlen von 5,00 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Inertes Gas der Edelgasgruppe.

Zerfallsprodukt:

Aktiver Thoriumniederschlag, bestehend aus den sukzessiven Zerfallsprodukten ThA, ThB, ThC und ThD.

Thorium A, Zeichen ThA. Atomgewicht: 216. Halbwertszeit: T = 0,14 sec. Strahlung: α-Strahlen von 5,70 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Ähnlich dem Tellur.

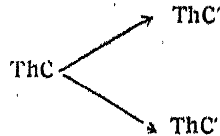
Zerfallsprodukt:

Thorium B, Zeichen ThB. Atomgewicht: 212. Halbwertszeit: T = 10,6 Std. Strahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke $4,5.10^{-3}$ cm Al. γ-Strahlen, Halbwertsdicke $4,3.10^{-3}$, $2,2.10^{-2}$, 1,9 cm Aluminium. Chemisches Verhalten: Isotop mit Blei.

Zerfallsprodukt:

Thorium C, Zeichen ThC. Atomgewicht: 212. Halbwertszeit: T = 60,8 min. Strahlung: α-Strahlen von 4,80 cm Reichweite. β-Strahlen, Halbwertsdicke $4,8.10^{-2}$ cm Aluminium. Chemisches Verhalten: Isotop mit Wismut.

Zerfall:



Thorium C', Zeichen ThC'. Atomgewicht: 212. Halbwertszeit: 10^{-11} sec. Strahlung: α-Strahlen von 8,60 cm Reichweite. Chemisches Verhalten: Isotop mit Polonium.

Thorium C'', Zeichen ThC''. Atomgewicht: 208. Halbwertszeit: 3,1 min. Strahlung: β-Strahlen, Halbwertsdicke $3,2.10^{-2}$ cm Aluminium. γ-Strahlen, Halbwertsdicke 7,22 cm Aluminium. Chemisches Verhalten: Isotop mit Thallium.

Thorium D, Zeichen ThD. Atomgewicht: 208. Thorium D ist das inaktive letzte Zerfallsprodukt der Thoriumreihe und wird

Thoriumblei genannt. Es ist isotop mit Blei.

B. *Die Messung der radioaktiven Stoffe*: Zur Messung der Intensität der radioaktiven Strahlung und demgemäß zur Wertbeurteilung radioaktiver Präparate könnte man alle die speziellen Wirkungen verwenden, die oben (eingangs) angedeutet sind. In der Praxis beschränkt man sich darauf, nach elektrischen Methoden die von der Strahlung hervorgerufene Ionisation zu bestimmen, d. h. zu messen, um wieviel mehr leitend für Elektrizität ein abgeschlossenes Luftvolumen unter der Wirkung eines bestimmten radioaktiven Präparates wird.

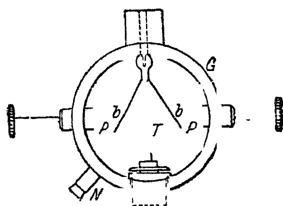


Abb. 3.

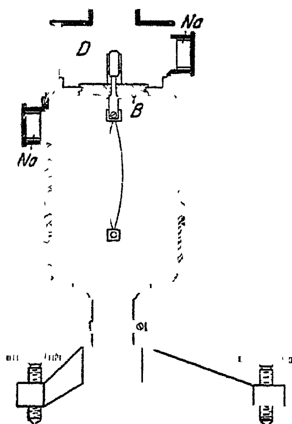


Abb. 4.

Für technische Zwecke begnügt man sich mit der Messung der γ-Strahlen. Die Messung geschieht durch ein Elektroskop.

Viel verwendet wird das Elektroskop nach Elster und Geitel (Abb. 3). Es besteht aus einem Metallstab T, welcher zwei Aluminiumblättchen b trägt. T ist durch einen gut isolierenden Bernsteinstopfen unten in das Gehäuse eingelassen, das durch einen Metallring von 8,5 cm Durchmesser Breite gebildet wird. Der Metallring ist vorn durch eine Spiegelglasscheibe, hinten durch eine Mattscheibe geschlossen. Vor dem Instrument befindet sich eine mit Spiegel versehene Skala und eine Lupe zum Ablesen des jeweiligen Standes der Blättchen. Auf den oberen Ansatz des Elektroskops wird für die Messung ein Zylinder aus Metallblech (Zerstreuungskammer) gesetzt, in den als Verlängerung von T der Zerstreuungsstab hineinragt.

Als sehr empfindliches Meßinstrument gilt das Quarzfaden-Elektrometer von Wulf[25]) (Abb. 4), welches anstelle der Aluminiumblättchen 2 ganz dünne versilberte Quarzfäden besitzt. Die Ablesung erfolgt mit einem Fernrohr. Dasselbe ist später verbessert worden von Heß[26]), indem Zerstreuungskammer und Quarzfaden in einem nach außen luftdicht abgeschlossenen Metallkasten stehen. Dadurch wird erreicht, daß bei der Auswertung der Messung weder Luftdruck noch Temperatur zu berücksichtigen sind. — Für die Messung bestimmt man zunächst den sog. Normalabfall (Normalverlust, Luftzerstreuung), d. h. die Zeit, die verstreicht, bis die Blättchen des Elektroskops nach Aufladung ohne Gegenwart eines radioaktiven Präparates eine bestimmte Zahl von Skalenteilen durchlaufen haben. Der reziproke Wert V_1 dieser Zeit ist dann die Geschwindigkeit des Normalabfalles. Jetzt legt man die zu messende Substanz auf die Zerstreuungskammer und bestimmt die Geschwindigkeit V_2, mit der die Blättchen dieselbe Zahl von Skalenteilen durchlaufen. $V_2—V_1$ ist dann die wahre Geschwindigkeit, die den Blättchen durch die radioaktive Substanz erteilt wird. Schließlich nimmt man ein Normalpräparat von bekanntem Gehalt p und bestimmt die Geschwindigkeit V_3. Da die Geschwindigkeiten sich verhalten wie die Aktivitätsmengen, so liefert die Proportion

$$V_3—V_1 : V_2—V_1 = p : x$$

dann für x den wahren Aktivitätswert der zu prüfenden Substanz.

Bei Messung von relativ niedrigprozentig radioaktiven Substanzen nimmt man größere Mengen Substanz, bei sehr hochprozentigen, starken legt man das Präparat in passende Entfernung vom Elektroskop und muß dann bei der Berechnung durch Einsetzen eines Faktors korrigieren.

Die Ausführung solcher Messungen erfordert noch verschiedene andere Vorsichtsmaßregeln. Es soll z. B. ein Radiumsalz nach der γ-Strahlenmethode gemessen werden. Da Radium selbst keine γ-Strahlen aussendet, so kann man nur die γ-Strahlung seiner kurzlebigen Zerfallsprodukte Radium B und vor allem Radium C messen.

Dazu ist aber notwendig, daß die gesamte mögliche Menge des aktiven Niederschlages wirklich vorhanden ist, d. h. das Radiumpräparat muß luftdicht abgeschlossen sein, weil sonst ein Teil der gasförmigen Radiumemanation entweichen könnte und damit Verlust an aktivem Niederschlag eintreten würde. Man würde zu wenig Radium finden.

Ferner darf nur die γ-Strahlung zur Wirkung im Elektroskop gelangen. Die ionisierende Strahlung der α- und β-Strahlen muß abgeblendet werden. Dies geschieht dadurch, daß man eine Bleiplatte von 5 mm Dicke zwischen Elektroskop und Präparat legt, wodurch alle α- und β- Strahlen absorbiert werden. Natürlich wird auch ein Teil der γ-Strahlen absorbiert; dies spielt für die Meßgenauigkeit aber keine Rolle, da von dem zum Vergleich dienenden Standardpräparat ein entsprechender Bruchteil absorbiert wird.

Für die Absorption gilt dieselbe Gesetzmäßigkeit, die oben (S. 768) für den Zerfall radioaktiver Stoffe besprochen worden ist.

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-\mu d}$$

darin bedeutet I_0 die wahre Intensität der Strahlung eines Präparates, I_d die Intensität nach Durchgang der Strahlung durch die Schichtdicke d des absorbierenden Mediums und μ den Absorptionskoeffizienten.

Halbwertsdicke ist dann die Dicke eines Materials, durch welche die Intensität der Strahlen auf die Hälfte reduziert wird. Die doppelte Halbwertsdicke reduziert auf $^1/_4$ usw. Die folgende Tabelle gibt für verschiedene Materialien die Absorption der γ-Strahlen von Mesothorium$_2$ an.

Absorption der γ-Strahlen des Mesothorium 2.

Schichtdicke mm	Blei %	Silber %	Eisen %	Messing %	Aluminium %	Glas %
0,1	0,7	0,5	0,34	0,37	0,14	0,13
0,2	1,3	0,95	0,66	0,70	0,27	0,25
0,3	2,0	1,4	0,99	1,05	0,40	0,38
0,5	3,2	2,2	1,6	1,8	0,65	0,62
1,0	6,0	4,3	3,1	3,4	1,2	1,15
2,0	11,5	8,4	6,1	6,8	2,3	2,18
3,0	16,9	12,4	9,0	10,1	3,5	3,3
5,0	26,5	19,6	14,7	16,2	5,7	5,4
10,0	46,1	35,6	27,1	29,7	11,2	10,6

Für Radiumpräparate darf man bei nicht zu hohen Schichtdicken ungefähr dieselben Werte annehmen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Größe der Absorption verschiedener Körper annähernd proportional der Dichte ist.

Die Intensitätsangaben über die radioaktive Strahlung werden stets auf die Gewichtsmenge reinen Radiums bezogen, die im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten die gleiche Intensität hat. So versteht man z. B. unter 1 mg Mesothoriumbromid die Menge Mesothoriumbromid, die nach Abtrennung des Radiothoriums durch 5 mm Blei gemessen dieselbe γ-Aktivität hat wie 1 mg (Gewicht) Radiumbromid, wobei zu bemerken ist, daß das im technischen Mesothorium stets enthaltene Radium im Gleichgewicht mit seiner Emanation sein muß.

Die Einheiten für die Aktivitätsangaben sind schwankend. Die folgende Tabelle gibt die Umrechnungsfaktoren an:

1 mg	RaEl	=	1,314 mg	$RaCl_2$
1 „	RaEl	=	1,707 „	[illegible]
1 „	RaEl	=	1,867 „	[illegible]
1 „	RaEl	=	1,425 „	$RaSO_4$
1 „	$RaCl_2$	=	0,761 „	RaEl
1 „	$RaBr_2$	=	0,586 „	RaEl
1 „	$RaBr_2 . 2H_2O$	=	0,536 „	RaEl
1 „	$RaSO_4$	=	0,702 „	RaEl

Es sei noch einmal nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die Bezeichnungen mg (Strahlung) und mg (Gewicht) im allgemeinen nicht identisch sind. Es kann ein Präparat ein Gewicht von 100 mg besitzen und dabei eine Aktivität von 10 mg, bezogen auf die Strahlung von 1 mg $RaBr_2 . 2H_2O$. Man bezeichnet solch ein Präparat dann als 10 prozentig. Ferner ist nicht notwendig, daß, wenn die Aktivitätsangabe in Bromid erfolgt, die Substanz tatsächlich Bromid ist. Es kommen häufig Bezeichnungen vor wie 35 mg Chlorid, enthaltend 24 mg wasserhaltiges Radiumbromid.

Radium-Normalmaße: Auf dem Kongreß für Radiologie und Elektronik in Brüssel (1910)

wurde beschlossen, ein internationales Radium-Normalmaß herzustellen. Frau Curie wurde mit der Anfertigung beauftragt und seit 1911 befindet sich dieses im „Bureau international des poids et mesures“ in Sèvres bei Paris. Es besitzt eine Aktivität von 21,99 mg $RaCl_2$. Bald darauf wurde von Hönigschmidt im Institut für Radiumforschung in Wien ein internationaler Ersatzstandard hergestellt. Derselbe besitzt eine Aktivität von 31,17 mg $RaCl_2$. Er wird in der Akademie der Wissenschaft in Wien aufbewahrt. Diese Normalmaße sind definiert durch das Atomgewicht des Radiums = 225,97 und durch eine Wärmeentwicklung von 132,2 cal auf das g metallisches Radium. Durch den Zerfall des Radiums verlieren sie jährlich 0,4‰.

Die einzelnen Länder haben sich, angeschlossen an die Normalpräparate in Wien und Paris, ihrerseits Normalpraparate hergestellt. Die Aktivitäten dieser Präparate betragen:

Deutschland	19,73	mg $RaCl_2$
Frankreich	22,45	„ „
England	21,13	„ „
V. St. Amerika	20,28	„ „
Schweden	9,73	„ „
Danemark	9,75	„ „
Japan	9,8	„ „
Portugal	9,09	„ „

Institute für die amtliche Messung von radioaktiven Substanzen: Deutschland: Physikalisch-Technische Reichsanstalt Berlin, Österreich: Institut für Radiumforschung Wien, Frankreich: Institut du radium Paris, England: National physical Institute London, V. St. Amerika: Bureau of Standards Washington.

Um Täuschungen und Irrtümern zu begegnen, sollte jeder Käufer von radioaktiven Stoffen, der nicht selbst die Möglichkeit einer Nachprüfung besitzt, mit dem Kaufobjekt einen amtlichen Prüfschein von einem der obigen Institute verlangen. Dieser Prüfschein muß enthalten: die Angabe der Aktivität in mg Ra, die nähere Beschreibung des Präparates (Größe, Umschlußmaterial usw.), die Angabe durch wieviel mm Blei die Messung erfolgte, das Datum der Messung.

C. *Die Technologie der radioaktiven Stoffe*:

a) Ausgangsmaterialien. Für die Radiumgewinnung kommen nur drei Uranerze in Frage: Uranpecherz (Pechblende), Carnotit, Uranglimmer.

Uranpecherz ist im wesentlichen Uranoxyd U_3O_8; es kann aber viel Beimengungen enthalten. In der Natur weit verbreitet, ist das wichtigste Vorkommen in den Uranpecherzgruben bei St. Joachimsthal in Böhmen, wo jährlich 10 bis 20 Tonnen gefördert werden. Dies entspricht 1700—3500 mg Radiumelement, die aber quantitativ nicht zu gewinnen sind.

Carnotit wird aufgefaßt als wasserhaltiges Kaliumuranylvanadat: $K_2O.2(UO_3).V_2O_5.3H_2O$. Er findet sich in ungeheuren Mengen in den Vereinigten Staaten von Amerika (Colorado, Utah, Pennsylvanien). 1913 wurden mit 41 Tonnen Uranoxyd zugleich 10,5 g Radium gewonnen. 1914 wurden 4300 Tonnen Erze verarbeitet, die 87 Tonnen Uranoxyd und 22,4 g Radium lieferten.

Uranglimmer sind Uranyldoppelphosphate etwa von der Formel $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.12H_2O$, Kalkuranglimmer, Autunit oder $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.12H_2O$, Kupferuranglimmer, Kupferuranit, Chalkolith. Sie finden sich meist da, wo auch Pechblende vorkommt. (Vgl. außerdem Doelter, „Über das Vorkommen von Radiumerzen“[27].)

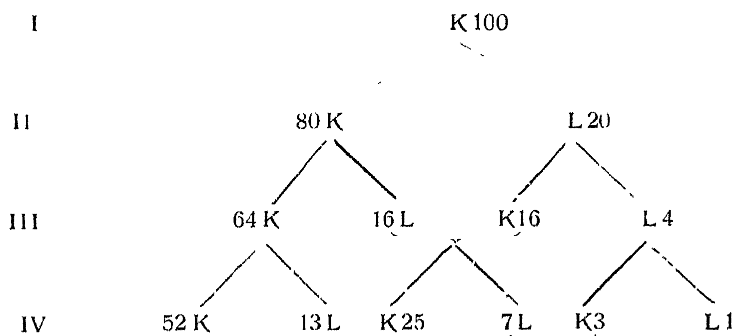
Für die Mesothoriumgewinnung kommt als Ausgangsmaterial lediglich der Monazitsand in Frage (s. Seltene Erden). Er besteht in der Hauptsache aus Phosphaten der Zeriterden, die als Beimengung Thorium, Uran, Titan, Zirkonium, Quarz u. v. a. haben. Der Thoriumgehalt schwankt zwischen 1—8%, Zeriterden sind etwa 60 bis 70% vorhanden. Die hauptsächlichen Vorkommen sind Brasilien und Carolina. 1913 sollen etwa 3300 Tonnen Monazitsand verarbeitet worden sein. Daraus hätten bei einem mittleren G halt von 5% Thorium etwa 10 g technisches Mesothorium gewonnen werden können, bezogen auf die γ-Strahlung, nicht auf die Substanz.

b) Darstellung von Radium. Die Arbeitsweise zur Gewinnung von Radium ist natürlich ganz abhängig vom Ausgangsmaterial. Meist kann man aber vier Phasen unterscheiden: 1. mechanische Konzentration der Uranerze durch Entfernung von taubem Gestein usw. — 2. Anreicherung des Radiums in Form von unlöslichen Sulfaten (Bariumsulfat). — 3. Reinigung dieser Sulfate und Überführung in Barium-Radiumchlorid. — 4. Fraktionierung (Konzentration) dieses Produktes zu reinem Radiumchlorid oder -bromid.

In der zweiten Phase wird im allgemeinen mit Soda geröstet und mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt. Dabei geht Uran in Lösung und die Substanzmenge vermindert sich auf ungefähr 1/3. Enthält das Mineral kein Barium, so fügt man etwas hinzu, damit die im Verhältnis zu der Mineralmenge minimale Radiumsubstanz zunächst zusammen mit dem Barium abgeschieden werden kann.

In der dritten Phase kocht man mit konz. Ätznatron, wodurch Kieselsäure Blei, Aluminium und Kalzium in Lösung gehen. Dann wird filtriert, ausgewaschen und mit technischer, schwefelsäurehaltiger Salzsäure gelöst. Der größte Teil der Substanz geht in Lösung. Es verbleiben unlöslich, als Sulfate, insbesondere Radium und Barium. Diese Sulfate werden mit Soda behandelt und mit reiner Salzsäure gelöst. Zwecks weiterer Reinigung wird noch einmal mit Schwefelsaure gefallt und und wieder mit Soda umgesetzt. Die Substanzmenge hat sich durch diese Operationen auf den vierhundertsten Teil vermindert, der aber fast alles ursprüngliche Radium enthält.

Die vierte Phase besteht in der Befreiung des Radiums vom Barium. Man erreicht dies durch fraktionierte Kristallisation des Radium-Bariumchlorids. Infolge seiner etwas größeren Löslichkeit wandert das Barium allmahlich in die Endlaugen, wahrend das schwerer lösliche Radiumchlorid sich in den Kopffraktionen anreichert. Wenn man so arbeitet, daß bei einer Fraktion ungefahr die Hälfte der Substanzmenge auskristallisiert, die andere Halfte in Lösung bleibt, dann erreicht man damit zugleich eine Verteilung der aktiven Substanz im Verhältnis von etwa 4 : 1 bis 5 : 1. Folgendes Fraktionsschema zeigt den Anfang einer fraktionierten Kristallisation. Als Ausgangsmaterial mögen 20 kg Bariumchlorid mit einem Gehalt von 100 mg Radiumchlorid dienen.



Hierin bedeutet K die entstehenden Kristall-, L die entstehenden Laugenposten. Jeder Posten der mit I, II, III usf. bezeichneten Horizontalreihen enthält dieselbe Gewichtsmenge an Bariumchlorid. Dies ist für Reihe I 20 kg, für Reihe II je 10 kg, für Reihe III je 5 kg, für Reihe IV je 3,3 kg usw.

Die den einzelnen Posten zugehörigen Aktivitätsmengen sind in dem Schema in Zahlen beigefügt. Man ersieht ohne weiteres, wie das Verhältnis von Aktivitätsmenge zu Substanzmenge sich von Reihe zu Reihe verändert, wie die Aktivität allmählich nach links, das inaktive Barium nach rechts abwandert. Während in der Reihe I 5 mg Radium im kg vorhanden sind, enthält der erste Kristallposten von Reihe III schon über 12 mg/kg.

Man unterbricht die Fraktionierung, wenn die Endlaugen praktisch kein Radium (Prüfung durch Messung der Strahlung) mehr enthalten, und wenn andererseits die Substanzmenge, in der das Radium sich befindet, genügend klein geworden ist. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die erste Fraktion nicht zu klein werden zu lassen. Man kann das dadurch erreichen, daß man die erste Fraktion, wenn ihre Menge (als Substanz) noch etwa $^1/_{100}$ aller Fraktionen ist, für einige Zeit beiseite stellt, bis die zweite Fraktion ungefähr ebenso groß geworden ist. Die beiden Fraktionen vereinigt man und fraktioniert sie von neuem, oder man wartet auch mit der Vereinigung, bis noch weitere Posten ebenso klein geworden sind und vereinigt sie alle erst dann, wenn praktisch die gesamte Aktivitätsmenge in einigen Hundertsteln der ursprünglichen Substanzmenge vorhanden ist. Dann fraktioniert man wieder von neuem, bis man die gewünschte Konzentration erreicht. Es empfiehlt sich, bei verkleinerten Substanzmengen in salzsaurer Lösung zu arbeiten, weil da die Löslichkeitsunterschiede noch etwas größer sind. Noch günstiger für den schnellen Fortgang der Konzentration ist es, einem Vorschlag von Giesel folgend, nicht die Chloride, sondern die Bromide zu fraktionieren. Auch Chlorate und andere Salze des Bariums hat man für die Fraktionierung verwendet.

Die höchste Konzentration, die man beim Radium erreicht, ist die von 100%. Das bedeutet die völlige Freiheit de-

Radiums von Barium und anderen Verunreinigungen.

c) Darstellung von Mesothorium. Mesothorium wird als Isotopes des Radiums nach ganz analogen Methoden wie dieses gewonnen, so daß Naheres daruber nicht gesagt zu werden braucht. Da Monazitsand stets gewisse Mengen Uran enthält, so gewinnt man mit dem Mesothorium zugleich die entsprechenden Mengen Radium, die etwa 20—30% der Mesothorium-Aktivitat ausmachen. Technisches Mesothorium ist demgemäß nie radiumfrei (vgl. S. 773).

Was die erreichbare Konzentration anlangt, so sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Substanzmenge Mesothorium, welche dieselbe γ-Strahlung hat wie 1 mg Radium (Gewicht), nur etwa $^1/_{300}$ mg Gewicht betragt. Daraus folgt, daß die Konzentration auch von technischem Mesothorium weit über 100% steigen kann.

Bei der fraktionierten Kristallisation von Mesothorium ist zu beachten, daß die Endlaugen niemals völlig inaktiv werden, weil ja Mesothorium infolge seines relativ schnellen Zerfalles nicht unerhebliche Mengen Radiothorium erzeugt, welches infolge der größeren Löslichkeit seiner Salze in die Endlaugen geht.

d) Darstellung von Radiothorium. Radiothorium wird aus den Endlaugen der Mesothoriumfabrikation gewonnen, indem man diese mit einer geringen Menge Eisen-, Aluminium- oder Thoriumsalz versetzt und dann mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag enthält das Radiothorium. Wichtiger ist aber die Radiothoriumgewinnung aus gealterten Mesothoriumpräparaten. Mesothorium, das frisch aus der Fabrikation (Konzentration) kommt, enthält praktisch kein Radiothorium. Schon nach einigen Monaten hat sich eine nicht unerhebliche Menge Radiothorium gebildet, was durch die Zunahme der γ-Strahlung leicht festzustellen ist. Es sei darauf hingewiesen, daß die γ-Strahlung nicht vom Radiothorium selbst stammt, sondern von seinem kurzlebigen Zerfallsprodukt Thorium B herrührt, mit welchem Radiothorium ja stets im Gleichgewichtsein muß, wenn es nach der γ-Strahlenmethode gemessen werden soll (vgl. S. 774). Die Intensitat dieser γ-Strahlen ist nun größer als die des Mesothorium 2 und zwar ist

$$\frac{\gamma\text{-Strahlung Radiothorium}}{\gamma\text{-Strahlung Mesothorium}} = 1{,}5.$$

Daher kommt es, daß trotz der Abnahme des Mesothoriums durch Zerfall zunächst eine Zunahme der γ-Strahlung eintritt. Diese Zunahme erreicht ihren Höhepunkt nach ungefahr 3,5 Jahren; dann nimmt die γ-Strahlung wieder ab. Der absolute Wert der Zunahme hängt von dem Radiumgehalt des Mesothoriums ab. Haben wir 100 mg radiumfeies Mesothorium, bezogen auf die γ Strahlung von 1 mg $RaBr_2.2H_2O$, so zerfallen diese in 6,7 Jahren auf die Halfte und bilden dabei eine gewisse Menge Radiothorium. Haben wir 100 mg technisches Mesothorium, bezogen auf die γ-Strahlung von 1 mg $RaBr_2.2H_2O$ mit 20% Radium, so sind darin nur 80 mg reines Mesothorium, bezogen auf die γ-Strahlung von 1 mg $RaBr_2.2H_2O$, die durch ihren Zerfall natürlich nur entsprechend weniger Radiothorium bilden können. Da der Radiumgehalt technischer Mesothoriumpräparate im allgemeinen nicht bekannt ist, so kann auch über die zu erwartenden Radiothoriummengen nichts ausgesagt werden. In jedem Fall aber wird das Maximum des Radiothoriumgehaltes nach etwa 4,5 Jahren erreicht. Die folgende Tabelle gibt ungefähr Aufschluß über den Verlauf der γ-Strahlung bei verschiedenen Gehalten an Radium; zugrunde gelegt ist die Ursprungsaktivität von 1 mg.

Gehalt an Radium	γ-Strahlung nach 3,5 Jahren	γ-Strahlung nach 10 Jahren	γ-Strahlung nach 20 Jahren	Radiothorium γ-Strahlung nach 4,5 Jahren
0%	1,58	1,05	0,37	0,91
20%	1,38	0,89	0,41	0,64
30%	1,34	0,91	0,48	0,56
40%	1,29	0,92	0,55	0,47

Da die Substanzmenge des Radiothoriums in gealterten Mesothoriumpräparaten verschwindend klein ist, so fügt man zu dessen Abtrennung und Gewinnung zweckmäßig der Mesothoriumlösung noch eine geringe Menge eines Salzes hinzu, dessen Metall chemisch ungefähr dieselben Eigenschaften hat, wie das Radiothorium, z. B. Thorium, Aluminium, Eisen. Die Trennung geht dann in einfachster Weise vor sich, indem man die das Mesothorium-Radiothoriumgemisch enthaltende schwach salzsaure Lösung mit Ammoniak versetzt. Der ausfallende Hydroxydniederschlag ent-

halt quantitativ das Radiothorium und kann abfiltriert werden. Im Filtrat verbleiben Mesothorium, Radium und Barium.

Radioaktive Präparate werden nach ihrer Fertigstellung vielfach in Glasröhrchen eingeschmolzen, oder in Metallröhrchen oder Kapseln eingelötet. Dabei ist besonders zu beachten, daß das Material völlig trocken ist. Schon geringe Mengen Feuchtigkeit bilden die Veranlassung, daß nach kurzer Zeit Druck innerhalb der Röhrchen entsteht, weil unter dem Einfluß der Strahlung das Wasser allmählich in Knallgas verwandelt wird. Dieser Druck kann so groß werden, daß er die Hülle sprengt, wodurch das wertvolle aktive Material verloren geht. Die Knallgasbildung kann auch Veranlassung geben, daß Präparate, wenn sie durch Aufschmelzen geöffnet werden, explodieren.

Ferner führen elektrische Aufladungen des Röhrcheninneren, die im Gefolge der Strahlung auftreten können, gelegentlich zu Explosionen und zur Sprengung der Hülle. Darum soll man Glasröhrchen stets mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen, der die Ladung nach außen ableitet.

D. *Die Anwendung der radioaktiven Stoffe.* Wenngleich die Radioelemente erst seit kurzer Zeit bekannt sind, so haben doch einige von ihnen bereits große technische Bedeutung gewonnen. Dies sind Radium, Radiumemanation, Mesothorium, Radiothorium und Thorium X.

Die Medizin hat bald die intensive Strahlung radioaktiver Präparate zu Heilzwecken verwertet und hat sie mit gutem Erfolg bei Krebs und bösartigen Wucherungen, bei Hautkrankheiten, bei Blut- und Stoffwechselkrankheiten angewendet. Eine Zusammenfassung der diesbezüglichen Erfahrungen, sowie eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur hat Gudzent in seinem Grundriß zum Studium der Radiumtherapie, Berlin-Wien (1919), gegeben.

Die wesentlichste rein technische Verwertung der radioaktiven Stoffe besteht in der Herstellung der radioaktiven Leuchtfarben[28]). Seit Giesel beobachtet hatte, daß Zinksulfid unter der Wirkung der α-Strahlen aufleuchtet, hat sich eine nicht unbedeutende Industrie entwickelt, die aus Gemischen von Zinksulfid und α-Strahlen aussendenden radioaktiven Substanzen Leuchtfarben herstellt. Man verwendet diese Farben zur Ausstattung von Uhrzifferblättern, von Kompassen, Höhenbarometern, zur Sichtbarmachung von elektrischen Schaltern und ähnlichen Apparaten, kurz allgemein da, wo in der Dunkelheit ein Gegenstand dauernd kenntlich gemacht werden soll. Da das Zinksulfid unter der Wirkung der α-Strahlen eine Zersetzung erfährt, die ungefähr proportional der Intensität der α-Strahlung ist, so darf der Gehalt an radioaktiver Substanz für Leuchtfarben zu praktischen Zwecken nur gering sein. 1 g Leuchtfarbe mittlerer Stärke enthält etwa 0,03—0,05 mg Radium, d. h. 0,003 bis 0,005%. Die absolute Helligkeit dieser Farbe ist von der Größenordnung 10^{-6} Lux. Die für die Herstellung der Leuchtfarben verwertbaren Radioelemente sind Radium, Radiothorium und Mesothorium, doch ist es unzweckmäßig, das langlebige Radium zu verarbeiten, da die Leuchtfarben nur eine Lebensdauer von etwa 10 Jahren haben.

Da radioaktive Substanzen die Luft elektrisch leitend machen, so hat man auch versucht, sie bei der Herstellung von Blitzableitern zu verwerten. Szilard[29]) hat solch einen Radium-Blitzableiter beschrieben.

Erwähnt sei ferner, daß auch radioaktive Düngemittel hergestellt werden. Nach Untersuchungen von Stoklasa[30]) und anderen übt die Strahlung eine gewisse Reizwirkung auf die Pflanzenzellen aus, die zu stärkerem Wachstum anregt.

E. *Wirtschaftliches und Statistisches*: Es ist das Charakteristische der radioaktive Substanzen erzeugenden Industrie, daß sie aus Riesenmengen von Ausgangsmaterial Produkte erzeugt, die nach Milligrammen gemessen werden, und die wegen ihres geringen Vorkommens stark begehrt und daher sehr hoch bezahlt werden. Dazu kommt, daß sie als Nebenprodukte bei der Uran- oder Thoriumfabrikation gewonnen werden.

Die Preise von 1 mg reinen wasserhaltigen Radiumbromids waren nach Henrich[31]):

1902	5.— bis 8.— M.
1903	12.— M.
1904	20.— bis 50.— M.
1905	50.— bis 100.— M.
1906	120.— M.
1909/10	150.—, 250.— bis 275.— M.
1911/12	300.— bis 325.— M.
1912/14	350.— bis 375.— M.

Es sei hinzugefügt, daß während und nach dem Weltkriege die Preise in die Höhe geschnellt sind und daß 1920/21 1 mg $RaBr_2 \cdot 2H_2O$ 5000.— bis 7000.— M. gekostet hat.

In ähnlicher Weise haben sich die Preise für Mesothorium entwickelt. Von

1913/21 stieg der Preis für 1 mg Mesothorium, bezogen auf die γ-Strahlung von 1 mg $RaBr_2 . 2H_2O$, von etwa 150.— auf fast 2000.— M. Etwas anders ist die Preisgestaltung beim Radiothorium vor sich gegangen. Während in den Jahren 1913/1918 das Radiothorium höher bezahlt wurde als das Mesothorium, ist jetzt das Umgekehrte der Fall. Der Grund liegt darin, daß ursprünglich, als die Mesothoriumfabrikation aufgenommen wurde (1911), kein gealtertes radiothoriumhaltiges Mesothorium vorhanden war, weil bei der Mesothoriumfabrikation ja radiothoriumfreies Mesothorium gewonnen wird. Im Laufe der Jahre wurde aber immer mehr Mesothorium erzeugt, und der Gehalt der älteren Präparate an Radiothorium stieg immer mehr, so daß nicht nur absolut, sondern auch relativ mehr Radiothorium durch Abtrennung vom Mesothorium gewonnen werden konnte. Der Preis für 1 mg Radiothorium, bezogen auf die γ-Strahlung von 1 mg $RaBr_2 . 2H_2O$, beträgt daher gegenwärtig nur 1200 bis 1400 M., also etwa $^3/_5$ des Mesothoriumpreises.

Über die Gesamtproduktion an Radium ist Sicheres nicht bekannt. Nach Petraschek[32]) betrug sie

1909	0,948 g
1910	1,299 g
1911	2,074 g
1912	1,698 g
1913	2,126 g

Die Gesamterzeugung Amerikas wird auf 50 g Radiumelement angegeben[33]).

Bei vorsichtiger Schätzung darf man die bisherige Gesamtproduktion der Welt wohl auf etwa 100 g Radiumelement bemessen.

Über die Produktion von Mesothorium ist noch weniger bekannt. Der Weltkonsum an Monazitsand wurde 1913 auf 3300 Tonnen geschätzt. Da je Tonne durchschnittlich 3 mg gewonnen werden können, so hätte man im Jahre etwa 10 g Mesothorium herstellen können. Diese Menge ist sicher nie erreicht worden.

Literatur.

Allgemeines:

1. Curie, Die Radioaktivität, Leipzig 1912.
2. Meyer & Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1916.
3. Henrich, Chemie u. chem. Technologie radioaktiver Stoffe, Berlin 1918.
4. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen, Sammlung Vieweg, H. 45, 2. Auflage 1920.

Besondere Hinweise:

5. Becquerel, C.R. **122**, 420 (1896).
6. Curie, C.R. **127**, 1215 (1898).
7. Rutherford, Phil. Mag. (6) **4**, 1 (1902). Phys. Z. **4**, 235 (1902).
8. Rutherford u. Royds, Phil. Mag. **17**, 281 (1909).
9. Rutherford, Phil. Mag. **103**, 576 (1904). Transact. Royal Soc. **1904**, 169.
10. Hönigschmid, Monatshefte f. Chemie **33**, 253 (1912); **34**, 283 (1913).
11. Meyer u. Schweidler S. 325.
12. Fajans, Phys. Z. **14**, 131 u. 136 (1913)
13. Soddy, Chem. News **107**, 97 (1913).
14. Nach Rutherford-Geiger, Proc. Royal Soc. **81**, 162 (1908).
15. Curie u. Debierne, C. r. **151**, 523 (1910).
16. Meyer & Schweidler S. 315 u. 316
17. Meyer & Heß, Wien. Ber. **121**, 603 (1912).
18. Debierne, Compt. rend. **148**, 1264 (1909).
19. Gray u. Ramsay, Z. phys. Ch. **70**, 116 (1910).
20. Rutherford, Phil. Mag. **12**, 348 (1906)
21. Rausch v. Traubenberg, Phys. Z. **5**, 130 (1904).
22. Mache, Wien. Ber. **113**, 1329 (1904).
23. Rutherford u. Royds, Phil. Mag. **16**, 313 (1908).
24. Wulf, Phys. Z. **8**, 246 u. 527 (1907).
25. Heß, Phys. Z. **14**, 1135 (1913).
26. Berechnet nach Russell, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik 1912, 446.
27. Doelter, Die Metallbörse **1920**, 1993.
28. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben, Sammlung Vieweg, Heft 47.
29. Vgl. die „Naturwissenschaften" **1914**, 973.
30. Stoklasa, Chem. Ztg. **1914**, 841.
31. Henrich S. 283.
32. Petraschek, Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen **1915**.
33. Vgl. Dyes, Handb. d. Weltwirtschaftschemie S. 555.

Max Wolf.

Radiothorium s. Radioaktive Stoffe.
Radium s. Radioaktive Stoffe.
Raffinierstahl s. Eisen IV.
Raketen s. Sprengstoffe VI, a.
Ramie s. Textilien A, II, b, 4; B, III, 8; C, II, 8.
Ransomeeisen s. Stahl V, C.
Rapputz s. Steine V, L.
Rapsöl s. Fette II, B, 12.
Raschit s. Sprengstoffe V, 1.
Rauchquarz s. Steine I, 4.
Rauchwacke s. Steine II, J, 2.
Rauschgelb, rotes, s. Arsendisulfid; **gelbes** s. Arsentrisulfid.
Rauschrot s. Arsendisulfid.
Raymundblau s. Farbstoffe I, 7.
Realgar s. Arsendisulfid.
Rebschwarz s. Farbstoffe I, 81, c.
Recordzement s. Steine V, A, 6.
Reduzin s. Photogr. Mat. C, 24.
Redwood s. Holz VII, 26.
Registrierpapiere s. Photogr. Mat. F, II, 3.

Rehbraun s. Farbstoffe I, 68.
Reichsbronze s. Legierungen I, c, 1.
Reis s. Stärke.
Reißblei s. Farbstoffe I, 35.
Rembrandtpapier s. Photogr. Mat. F, 1.
Resedagrün s. Farbstoffe I, 51.
Resinate s. Harze A, 8, a.
Resinit s. Harze A, 10, I, b; Plastische Massen 6.
Resistinbronze s. Legierungen I, c, 2.
Resit s. Plastische Massen 5.
Resitol s. ebda. 5.
Resorcin s. Dioxybenzole 2.
Retorten s. Tonwaren.
Retortenkitt s. Kitte 9.
Retortenkohle s. Brennstoffe 5.
Retortit s. Steine V, A, 3.
Rexitekt s. Steine V, N.
Rhea s. Textilien unter Ramie.
Rhexit s. Sprengstoffe V, 6; s. a. Natriumnitrat.
Rhodansalze s. d. Sulfozyanide, z. B. Ammoniumsulfozyanid.
Rhodium s. Platinmetalle 5.
Rhusma s. Arsentrisulfid.
Rhusol s. Steine V, M.
Rhyolith s. Steine II, J, 19.
Richardsons Legierung s. Legierungen I, a.
Riemenfett s. Fette, I, 11.
Rigolen s. Fette I, 2.
Rinderklauenöl s. ebda. II, C, 6.
Rindstalg s. ebda. II, C, 2; Konstanten ebda. II, A.
Rinmannsgrün s. Farbstoffe I, 47; s. a. Kobaltoxyde 1; Kobaltsulfat.
Rizinusöl s. Fette II, B, 11; Konstanten II, A.
Robbentran, Konstanten s. Fette II, A.
Rochellesalz s. Kaliumnatriumtartrat.
Rodinal s. Photogr. Mat. C, 18.
Rogenstein s. Steine II, J, 1, c.
Rohkern s. Fette II, C, 2.
Rohöl s. Fette I, 1.
Röhren, keramische, s. Tonwaren.
Röhrenkitte s. Kitte 9.
Röhrenpulver s. Sprengstoffe V, 4.
Rohrholzwatte s. Steine V, L, f.
Rohrkolbenschilffaser s. Textilien A, II, c, 10; B, III, 12; C, II, 12.
Rollfilme s. Photogr. Mat. A, II, 2.
Romanzement s. Steine V, A, 5, d.
Römische Lichter s. Sprengstoffe VI, a.
Rongalit s. Natriumhydrosulfit.
Rosein s. Legierungen II, a; Silber (Legierungen 1).
Rosen s. Steine I, 6.
Rosenholz s. Holz VII, 55.
Röstgummi s. Stärke 2; Kitte 2.
Rotanilin s. Anilin.
Rotbeize s. Aluminiumazetat.
Rotblei s. Farbstoffe I, 12.
Rotbuche s. Holz VII, 5.
Roteisenerz s. Steine I, 10.
Roteisenstein s. Steine II, B, 22.
Rötel s. Farbstoffe I, 31.
Rotguß s. Legierungen I, b, 1.
Rotholz s. Holz VII, 26; 69; s. a. Brennstoffe 5.
Rotholzlack s. Farbstoffe I, 75.
Rotkohle s. Brennstoffe 5.
Rotöl s. Fette II, F; s. a. Anilin; Harze B.
Rotstein s. Farbstoffe I, 100.
Rouenerweiß s. Farbstoffe I, 50.
Rove s. Gerbstoffe 37.
Rubbish s. Steine I, 6.
Rübelbronze s. Legierungen II, a.
Rubellit s. Steine I, 24.
Rubensbraun s. Farbstoffe I, 19

Rubidium, franz. u. engl.: rubidium. Chemisches Element, Metall. — Zeichen: Rb.

Atomgewicht 85,45[1]). Rubidium ist einatomig, Molekulargewicht also auch 85,45. In den meisten Verbindungen ist Rubidium einwertig.

Formarten: Bei Zimmertemperatur fest. Aus Ammoniakrubidium erhält man durch Zersetzen kleine silberfarbige Prismen[2]).

Kolloides Rubidium kann durch Zerstäuben im elektrischen Funken unter organischen Flüssigkeiten, wie Äthyläther u. a. hergestellt werden. Es hat grünlichblaue bis grünliche Farbe[3]).

Konsistenzzustände: Bei gewöhnlicher Temperatur und noch bei —10° wachsweich, leicht schneidbar.

Schmelzpunkt von der Reinheit abhängig 38,5°[4]) bis 39°[5]), ganz reines Metall 37,0°[6]).

Siedepunkt bei 760 mm Druck 696°[7]).

Dichte bei 15° 1,52[8]), bei 0° 1,5248[9]). Aus dem Schmelzfluß erstarrt 1,5220[10]). Volumzunahme beim Schmelzen 2,28 %[9]).

Atomvolumen 55, 8[11]).

Wärmeausdehnung: Kubischer Ausdehnungskoeffizient fest: 0,00027, flssg.: 40 bis 140° 0,000339[12]).

Dampfspannung bei 250° 0,06 mm, bei 305° 1,46 mm, bei 333° 2,95 mm, bei 353° 4,25 mm, bei 367° 6,14 mm[13]).

Spezifische Wärme zwischen 20 und 35° 0,07923 cal/ggrad[14]), bei 50° absol. 0,071[15]), beim Schmp. fest 0,0919, flssg. 0,0911. Temperaturkoeffizient der spez. W. fest + 0,00375, flssg. — 0,0028. Formel für die spez. W. fest: 0,0802 + 0,000301 t; flssg.: 0,0921 — 0,000026 t[16])

Atomwärme bei 50° absol. 6,05[15]), bei 0° 6,86[16]).

Schmelzwärme: 6,15 cal/g. Atomare Schmelzwärme 525 cal[17]).

Lösungswärme in Wasser bei konstantem Druck und 17,5° 47,25 kcal[18]).

Brennbarkeit: Überzieht sich an der Luft schnell mit einer Oxydhaut und entzündet sich leicht von selbst.

Bildsamkeit (Plastizität): Fließdruck 0,19 kg/qmm[19]).

Härte nach dem System von Rydberg 0,3[20]).

Zusammendruckbarkeit: Mittlere Volumanderung pro 0,987 atm $40 \cdot 10^{-6}$ [21]).

Diffusion: Diffundiert in Quecksilber. Diffusionsgeschwindigkeit bei 7,3° 0,46 qcm/Tag[22]).

Optische Eigenschaften: Dispersion des Dampfes[23]).

Farbe, wenn vor Oxydation geschützt, glänzend, gelblich-weiß. Der Dampf ist bei Rotgluttemperatur grünlichblau. Das Kolloid ist grünlich bis grünlichblau[3]).

Lichtausstrahlung: Rubidiumsalze färben die Flamme violett, aber etwas rötlicher, als Kaliumsalze[24]). Der Dampf fluoresziert rot[25]). Die Fluoreszenz beginnt im Vakuum bei 180° [26]).

Spektralanalyse: Das Spektrum zeigt mehrere stärkere Linien im Rot, u. a. bei 780,0 $\mu\mu$, 629,9 $\mu\mu$, 620,7 $\mu\mu$ und im Violett bei 421,6 $\mu\mu$ und 420,2 $\mu\mu$. Über den kontinuierlichen Grund des Spektrums s. [27]) Anzahl der Linien im Bogenspektrum 19, im Funkenspektrum 62[28]). Photographien des Spektrums[29]). Linien des Bogenspektrums[30]), des Funkenspektrums[31]). Ultraviolettes Spektrum[32]). Ultrarotes Spektrum zeigt eine Linie bei 7,2 μ[33]).

Absorptionsspektrum[34]), Fluoreszenzspektrum des Dampfes[26]). Literatur über das Rubidiumspektrum[35]).

Elektrisches Leitvermögen bei 18° $8{,}34 \cdot 10^4$, reziproke Ω für den cm-Würfel. Bei — 190° $40 \cdot 10^4$, bei — 78° $15{,}9 \cdot 10^4$, bei 0° $8{,}62 \cdot 10^4$ reziproke Ω für den cm-Würfel. Bei 40° (flüssig) $5{,}10 \cdot 10^4$, bei 43° $4{,}78 \cdot 10^4$ reziproke Ohm für den cm-Würfel[36]).

Elektrischer Widerstand bei 18° $120 \cdot 10^{-7}$ Ω für den cm-Würfel, etwa dem des Platin entsprechend.

Thermoelektrische Eigenschaften: *Thermokraft* gegen Pb fest: — 8,26 — 0,0302 t; flüssig: — 2,56 — 0,0600. (t — 38) Mikrovolt/Grad[37]).

Lichtelektrische Eigenschaften: Metallisches Rubidium zeigt normalen und selektiven Photoeffekt. Das Maximum des selektiven Effektes liegt bei etwa 480 $\mu\mu$[38]). Eine Rubidium-Heliumzelle ist für Stromstärken von einigen mA geeignet, sie zeigt geringe Trägheit, geringer als eine Selenzelle und läßt sich gegebenenfalls zur Fernphotographie verwenden[39]).

Magnetische Eigenschaften: Das Metall ist schwach paramagnetisch. Die Suszeptibilität ist unveränderlich mit der Temperatur (atomistischer Magnetisierungskoeffizient in einfachen Verbindungen $-27{,}2 \cdot 10^{-6}$ [40]).

Elektrolytische Eigenschaften: Ionisierungswärme 62500 cal. pro Äquivalent des gebildeten Ions[41]). Ionenbeweglichkeit bei 18° 67,5[42]), etwas abhängig vom Salz[43]). Temperaturkoeffizient derselben 0,0214[44]). Durchmesser des Ions $2{,}24 \cdot 10^{-8}$ cm[45]).

Galvanische Eigenschaften: EMK in gesättigtem Chlorammonium 3,1 V[46]).

Radioaktive Eigenschaften: Rubidium scheint radioaktiv zu sein. Es sendet ziemlich homogene β-Strahlen aus[47]), welche inhomogener[48]) und langsamer[49]) als die des Kaliums sind. Ihre Geschwindigkeit beträgt $1{,}8 \cdot 10^{10}$ cm/sec[50]). Die Absorbierbarkeit dieser β-Strahlen entspricht etwa derjenigen der Strahlen des Radiums[49]), sie sind leichter absorbierbar als die des Kaliums[51]). Durch starkes Papier wird schon die Hälfte absorbiert, während die β-Strahlung des Kalium in diesem Fall nur 5% verliert; s. a. [52]).

Verhalten gegen Röntgenstrahlen: Röntgenspektrum[53]), Absorptionsspektrum für Röntgenstrahlen[54]).

Kathoden- und Kanalstrahlen: Rb scheint in Form kleiner kondensierter Metalltröpfchen auch im hohen Vakuum Kathodenstrahlen auszusenden[55]). Es gibt auch im Dunkeln negative Elektronen ab[56]). In Rubidiumdampf können Kanalstrahlen erhalten werden[57]).

Haltbarkeit: Oxydiert sich an der Luft außerordentlich rasch, muß daher in luftleeren, zugeschmolzenen Glasgefäßen oder unter Paraffinöl aufbewahrt werden.

Bearbeitbarkeit: Leicht schneidbar.

Verwendbarkeit ist gering. Es wurde vorgeschlagen, Photozellen zur Fernübertragung von Bildern mit Rubidium herzustellen[58]).

V. Engelhardt.

Chemische Eigenschaften: Rubidium ist in seinen chemischen Eigenschaften den übrigen Alkalimetallen ähnlich. Es verwandelt sich in Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in Rubidiumdioxyd RbO_2. Man bewahrt Rubidium entweder unter flüssigem Paraffin oder in einer Wasserstoffatmosphäre auf.

Preise: Rubidiummetall 1 g M. 14,00

Bezugsquelle: E. d Haen, chemische Fabrik „List“ in Seelze bei Hannover.

Literatur:

Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie 2, 1.

Ed. Schenk.

1. Internat. Atomgewichte für 1916 (1918 kein neuer Beschluß). Ber. chem. Ges. **51**, 8 (1918).

2. Moissan, Compt. rend. 136, 1178 (1903), Zentrbl. 1903 II, 13.
3. Svedberg, Ber. chem. Ges. 39, 1705 (1906).
4. Bunsen, Jahresber. üb. die Fortschr. d. Chem. 1863. Erdmann u. Köthner, Lieb. Ann. 294, 62 (1896). Eckardt, Ann. Phys. (4) 1, 791 (1900).
5. Rengade, Bull. Soc. chim. (4) 15, 130 (1914), Zentrbl. 1914 I, 1156.
6. Guntz u. Broniewski, J. phys. chim. 7, 464 (1909), Zentrbl. 1909 II, 2125.
7. Ruff u. Johannsen, Ber. chem. Ges. 38, 3601 (1895).
8. Bunsen, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1863. Richards u. Brink, J. Am. chem. soc. 29, 117 (1907), Zentrbl. 1907 I, 1016.
9. Hackspill, Compt. rend. 152, 259 (1911), Zentrbl. 1911 I, 866.
10. Erdmann u. Köthner, Lieb. Ann. 294, 62 (1896).
11. Richards u. Brink, J. Am. chem. soc. 29, 117 (1907), Zentrbl. 1907 I, 1016.
12. Hackspill, Compt. rend. 152, 259 (1911), Zentrbl. 1911 I, 866.
13. Derselbe, Compt. rend. 154, 877 (1912), Zentrbl. 1912 I, 1688.
14. Deuß, Vierteljahrschr. naturf. Ges. Zürich 56, 15 (1911).
15. Dewar, Proc. Roy. Soc. 89, 158 (1913), Zentrbl. 1913 II, 1360.
16. Rengade, Bull. soc. chim. (4) 15, 130 (1914), Zentrbl. 1914 I, 1156.
17. Derselbe, Bull. soc. chim. (4) 15, 130 (1914). Zentrbl. 1914 I, 1156.
18. Derselbe, Compt. rend. 146, 129 (1908). Ann. chim. phys. (8) 14, 540 (1908), Zentrbl. 1908 II, 846. Bull. soc. chim. (4) 3, 188 (1908).
19. Kurnakow u. Skemtschuskny, Russ. Phys. Ges. 45, 1004 (1913), Zentrbl. 1913 II, 1725.
20. Rydberg, Z. Phys. Chem. 33, 353 (1900).
21. Richards, Z. El. Chem. 13, 519 (1907), Zentrbl. 1907 II, 1143.
22. M. v. Wogau, Ann. Phys. (4) 23, 345 (1907).
23. Bevan, Proc. Roy. Soc. A 85, 58 (1911).
24. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7. Aufl. 1906 II 1 195.
25. Taylor S. Carter, Phys. Z. 11, 632 (1910).
26. Dunoyer, Compt. rend. 153, 333 (1911), Zentrbl. 1911 II, 1204.
27. Theißen, Z. f. wiss. Phot. 14, 125 (1914), Zentrbl. 1915 I, 2.
28. Exner u. Haschek, Die Spektren d. Eelmente bei normalen Druck, 1 Bd.. Leipzig, Wien 1911, S. 35.
29. Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren d. meisten Elemente, Jena 1905 Tafel 1—4.
30. Eder u. Valenta, Sitzber. Wien. Ak. 119, IIa 519, (1910). Exner u. Haschek, a. a. O. 1. Bd. S. 52, 2. Bd. S. 207.
31. Exner u. Haschek, a. a. O. 1. Bd. S. 63, 3. Bd. S. 189.
32. Dieselben, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Funkenspektra der Elemente, Leipzig, Wien 1902, 1. Bd., S. 26, 2. Bd., S. 151. Dieselben, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Bogenspektra der Elemente, Leipzig, Wien 1904, 1. Bd., S. 34, 2. Bd., S. 126.
33. Lehmann, Ann. Phys. (4) 5, 633 (1901), Phys. Z. 5, 823 (1905). Paschen, Ann. Phys. (4) 33, 717 (1910). Randall, Ann. Phys. (4) 33, 739 (1910). Eder Sitzber. Ak. Wien 123, IIa, 2289 (1914), Zentrbl. 1915 I, 1046.
34. Bevan, Proc. Roy. Soc. 83, 421 (1910), Zentrbl. 1910 I, 1865, 85, 58 (1911).
35. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 6. Bd., 1912, S. 332—337.
36. Hackspill, Compt. rend. 151, 305 (1910), Zentrbl. 1910 II, 861. Guntz u. Broniewski, Compt. rend. 147, 1474 (1908), 148, 204 (1909), Zentrbl. 1909 I, 427.
37. Broniewski u. Hackspill, Compt. rend. 153, 814 (1911), Zentrbl. 1912 I, 70.
38. Pohl u. Pringsheim, Verh. D. Phys. Ges. 12, 349 (1910), Zentrbl. 1910 I, 2007; Die lichtelektrischen Erscheinungen, Braunschweig 1914, S. 27.
39. Rosenthal, Ber. D. Phys. Ges. 6, 828 (1908); Phys. Z. 9, 803 (1908), Zentrbl. 1909 I, 121.
40. Pascal, Compt. rend 158, 1895 (1914), Zentrbl. 1914 II, 452.
41. Ostwald, Grundr. d. Allg. Chem., 4. Aufl. 1909, S. 309.
42. Kohlrausch, Z. El. Chem. 13, 333 (1907), Zentrbl. 1907 II, 512.
43. Bredig, Z. Phys. Chem. 13, 191 (1894). Baur, Z. Phys. Chem. 18, 184 (1895). Boltwood, Z. Phys. Chem. 22, 132 (1897).
44. Kohlrausch, Wied. Ann. 50, 385 (1893), 66, 785 (1898).
45. Lorenz, Z. Phys. Chem. 73, 252 (1910), Zentrbl. 1910 II, 275.
46. Broniewski u. Hackspill, Compt. rend. 153, 814 (1911), Zentrbl. 1912 I, 70.
47. Henriot, Le Radium 7, 40 (1910), Zentrbl. 1910 I, 1684.
48. Camphell, Proc. Cambridge Phil. Soc. 15, 11 (1909), Zentrbl. 1909 I, 1385.
49. Henriot, Ann. chim. phys. (8) 25, 377 (1912), 26, 54 (1912), Zentrbl. 1912 I, 1879.
50. Bergnitz, Phys. Z. 14, 655 (1913).
51. Elster u. Geitel, Phys. Z. 11, 275 (1909).
52. Camphell u. Wood, Proc. Cambr. Phil. Soc. 14, 15 (1907), Zentrbl. 1907 II, 1047. Büchner, Le Radium 9, 259 (1912), Zentrbl. 1912 II, 1188.
53. Broglie, Compt. rend. 158, 1785 (1914), Zentrbl. 1914 II, 683.
54. Derselbe, Compt. rend. 163, 87 (1916), Zentrbl. 1916 II, 724.
55. Dunoyer, Compt. rend. 150, 970 (1910), Zentrbl. 1910 I, 2056.
56. Henriot, Le Radium 9, 189 (1912), Zentrbl. 1912 II, 478.
57. Goldstein, Phys. Z. 13, 6 (1912).
58. Bloch, Compt. rend. 154, 427 (1912), Zentrbl. 1912 I, 1174.

V. Engelhardt.

Rubin s. Steine I, 13.
Rubinglas s. Goldchlorid.
Rubinschellack s. Harze A, 6.
Rubinschwefel s. Arsentrisulfid.
Rüböl s. Fette II, B, 12; Konstanten ebda. II, A.
Rübsenöl s. ebda.
Rückstandöl s. Fette II, B, 8.
Ruhls Sperrwände s. Steine V, C.
Rumänit s. Harze A, 3; Steine I, 3.
Rundholz s. Holz III, 1.
Rußbraun s. Farbstoffe I, 19.
Rußschwarz s. ebda. I, 81.
Rüster s. Holz VII, 31.
Ruthenium s. Platinmetalle 4.



Druckfehlerberichtigung.

Im Artikel Glas ist folgendes zu berichtigen:
S. 41 links Zeile 6 unter der oberen Tabelle ist hinter der Zahl 280 einzuschalten: $.10^{-7}$.
S. 109 rechts Zeile 1: [130]).
S. 118 links Zeile 31: q) statt q).
S. 118 links Zeile 3 v. unten muß heißen:
Zilinderröhren mit Scheidewand.
Zwillingsröhren.

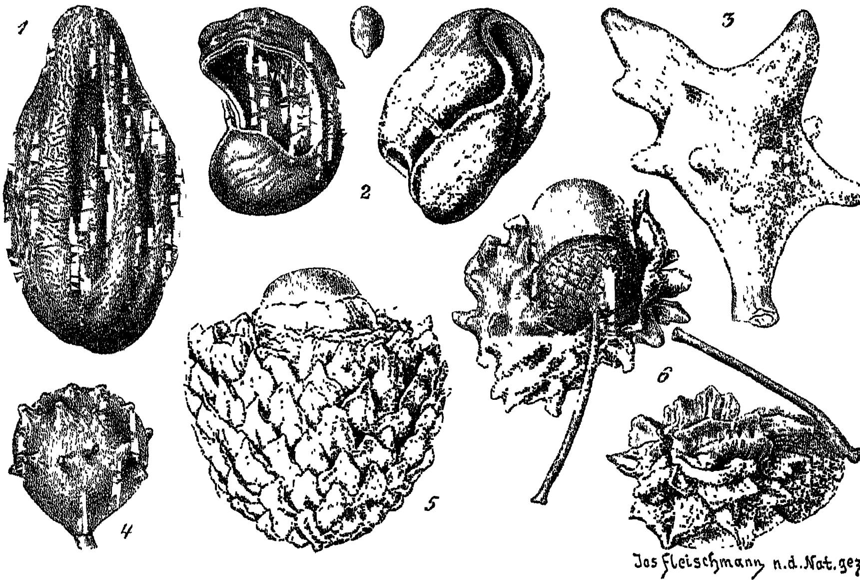
Nachtrag zum Verzeichnis der Mitarbeiter.

(Vgl. Bd. I, S. V.)

Wolf, Max, Dr., Berlin-Halensee (Radioaktive Stoffe).

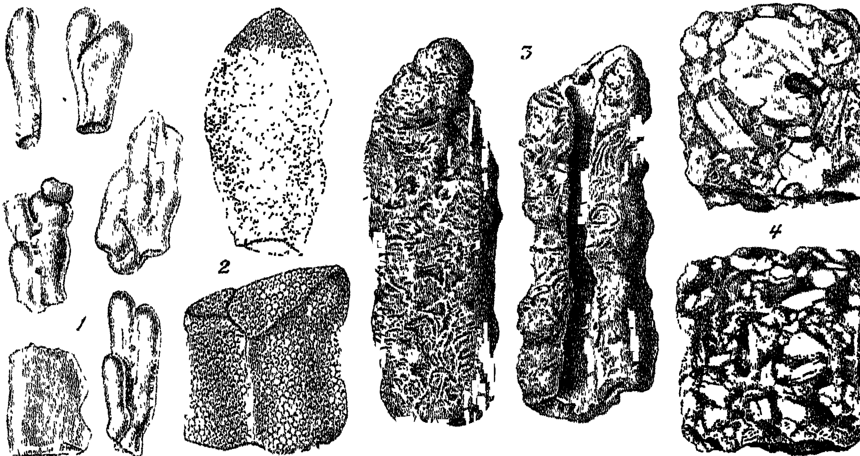
G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.

Gerbstoffe.



1. Myrobalanen; 2. Divi-Divi, dabei ein Same; 3. chinesische Gallen; 4. kleinasiatische Galläpfel von Aleppo, beste Sorte; 5. Valonen; 6. Knoppern.

Harze.



1. Sandarak, meist kurze Stengelchen in Form langgezogener Tropfen, durchscheinend, mit glasglänzendem Bruche. 2. Kopal, beste, härteste Sorte von Sansibar, von hellgelber Farbe und mit glasigem Bruche, auf der Oberfläche fein genarbt, an Heringsrogen erinnernd. 3. Stocklack (Gummilack), harzige Krusten an Zweigen ostindischer Bäume und Sträucher, aus denen der rote Farbstoff Lac-Lac und der Schellack gewonnen wird. 4. Siambenzoe (unten), weißlich-gelbe Mandeln in braunroter Grundmasse; Sumatrabenzoe (oben), mit größeren Mandeln in graurötlicher Grundmasse. (Beide Stücke auf der Schauseite geglättet.) R. Sachsse.